Zur Kenntnis der

primären Arylphosphine und Arylarsine

und ihrer Umwandlungsprodukte

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Heinrich W i r t h
geboren in Hartmannsgrün bei Karlsbad

Würzburg 1954

Zur Kenntnis der

primären Arylphosphine und Arylarsine

und ihrer Umwandlungsprodukte

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Heinrich W i r t h
geboren in Hartmannsgrün bei Karlsbad

Würzburg 1954

1. Berichterstatter: Prof.Dr. L. A n s c h ü t z

2. Berichterstatter: Prof.Dr. F. G. F i s c h e r

Eingereicht am: 13. April 1954

Tag der mündl. Prüfung: 24. Juni 1954

R.UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1951 bis Februar 1954 im Chemischen Institut der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Prof.Dr. L. A n s c h ü t z ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. L. A n s c h ü t z, schulde ich besonderen Dank für seine stete Bereitschaft, Rat und Unterstützung zu gewähren.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Theoretischer Teil

A. Primäre Arylphosphine und ihre Umwandlungsprodukte . 7

1. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid 7

2. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin 13

3. Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Sulfurylchlorid 14

4. Die Pyro-phenylphosphonsäure 15

B. Primäre Arylarsine und ihre Umwandlungsprodukte . 16

1. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid 16

2. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylanilin 18

3. Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsen-dimagnesiumbromid 19

4. Das Phenylarsensulfid 20

5. Die Oxydation des Phenylarsensulfids mit Hydroperoxyd 22

6. Das p-Tolylarsensulfid 22

7. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Sulfurylchlorid 22

8. Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Sulfurylchlorid 23

III. Experimenteller Teil

A. Primäre Arylphosphine und ihre Umwandlungsprodukte 24

1.) Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid 24

a) Isolierung von Phenylphosphorsulfochlorid . 24

b) Isolierung von Tris-(thiophosphinobenzol) . 26

c) Chemisches Verhalten des Tris-(thiophosphinobenzols) 28

Seite

1') Verhalten gegen Wasser 28
2') Verhalten gegen Natronlauge 28
3') Verhalten gegen Hydroperoxyd 29
4') Verhalten gegen Salpetersäure 29
5') Verhalten gegen Thionylchlorid 29
6') Verhalten gegen Phosphorpentachlorid . 30
d) Hydrolyse des gesamten Reaktionsproduktes . 31
e) Analytische Bestimmung der Reaktionsgase . 32
f) Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Thionylchlorid in Gegenwart von Äthylisocyanat 33
2.) Die Umsetzung von p-Tolylphosphin mit Thionylchlorid in Gegenwart von Äthylisocyanat 34
a) p-Tolyl-thiophosphonsäure-dimethylester . . 34
3.) Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin 35
4.) Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Sulfurylchlorid 36
5.) Die Pyro-phenylphosphonsäure 38
a) Darstellung aus Phosphinobenzol 38
b) Darstellung aus Phenylphosphonsäure-dichlorid 39
c) Hydrolyse der Pyro-phenylphosphonsäure . . 40
B. Primäre Arylarsine und ihre Umwandlungsprodukte. . 40
1.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid 40
2.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylanilin 45
3.) Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Thionylanilin 46
4.) Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsen-dimagnesiumbromid 48
5.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Sulfurylchlorid 49
a) Umsetzung mit 1 Mol Sulfurylchlorid 49

Seite

b) Umsetzung mit 2 Mol Sulfurylchlorid . . . 50
c) Umsetzung von Arsenobenzol mit Sulfurylchlorid 50
6.) Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Sulfurylchlorid 51
a) Umsetzung mit 1 Mol Sulfurylchlorid . . . 51
b) Umsetzung mit 2 Mol Sulfurylchlorid . . . 51
7.) Chemisches Verhalten des Phenylarsensulfids . 52
a) Verhalten gegen Salzsäure 52
b) Verhalten gegen Chlorwasserstoff 52
c) Verhalten gegen Natronlauge 53
d) Verhalten gegen Hydroperoxyd 54

Messwerte und Berechnung zum UV-Spektrum des Tris-(thiophosphinobenzols) 55

IV. Zusammenfassung 56

Literaturverzeichnis 58

Lebenslauf 60

I. Einleitung und Problemstellung

Die Entdeckung der Phosphine geht auf T h e n a r d (Lit. 1) zurück, der im Jahre 1845 den ersten tertiären Vertreter dieser Körperklasse darstellte; er erhielt durch Überleiten von Methylchlorid über erhitztes Calciumphosphid das Trimethylphosphin:

$$P_2Ca_3 + 6\ Cl.CH_3 = 2\ P(CH_3)_3 + 3\ CaCl_2$$

Erst viele Jahre später (1871) hat A.W. H o f m a n n (Lit. 2) die ersten Vertreter der primären und sekundären Phosphine durch Alkylierung von Phosphoniumjodid und anschliessende Zerlegung der zunächst entstandenen Hydrojodide dargestellt:

$$2\ PH_4J + 2\ RJ + ZnO \xrightarrow{150^\circ} H_2O + ZnJ_2 + 2\ P(R)H_2.HJ \xrightarrow{H_2O} P(R)H_2$$

$$PH_4J + 2\ RJ + ZnO \xrightarrow{150^\circ} H_2O + ZnJ_2 + P(R_2)H.HJ \xrightarrow{KOH} P(R_2)H$$

Den ersten aromatischen Vertreter der Phosphine, das Phenylphosphin, hat A. M i c h a e l i s (Lit. 3) im Jahre 1874 aus dem Phenyldichlorphosphin dargestellt, das er beim Durchleiten der Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein hocherhitztes Rohr erhielt (Lit. 4). Das Phenyldichlorphosphin wurde auf dem Umwege über das Phenyldijodphosphin-hydrojodid in die Phenylphosphinigsäure umgewandelt, die sich in der Hitze zu Phenylphosphonsäure und Phenylphosphin disproportionieren liess:

$$C_6H_5.H + Cl.PCl_2 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5.PCl_2$$

$$C_6H_5.PCl_2 \longrightarrow C_6H_5.P(OH)_2$$

$$3\ C_6H_5.P(OH)_2 \xrightarrow{Disprop.} 2\ C_6H_5.P(O)(OH)_2 + C_6H_5.PH_2$$

Die Untersuchung der Arsine nahm ihren Ausgang von der sogenannten "C a d e t schen rauchenden, arsenikalischen Flüssigkeit", die im Jahre 1760 durch Destillation von Kaliumacetat mit Arsenik erhalten worden war. wie B u n s e n in den Jahren 1837 bis 1843 in einer Reihe sorgfältiger

Arbeiten (Lit. 5) zeigen konnte, ist der Hauptbestandteil der genannten Flüssigkeit das Kakodyloxyd. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$4\ CH_3COOK + As_2O_3 \xrightarrow{\text{Dest.}} 2\ K_2CO_3 + 2\ CO_2 + (CH_3)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2$$

Das Kakodyloxyd liefert mit Salzsäure Kakodylchlorid. Dieses lässt sich, wie P a l m e r (Lit. 6) gezeigt hat, zum Dimethylarsin reduzieren.

$$(CH_3)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{2\ HCl} 2\ (CH_3)_2AsCl \xrightarrow[-HCl]{2\ H} 2\ (CH_3)_2AsH$$

Durch die Umsetzung von Kakodylchlorid mit Zink wurde von B u n s e n das Kakodyl erhalten, das man früher als freies Radikal betrachtete und erst in späterer Zeit als Analogon des Tetramethylhydrazins erkannte:

$$2\ (CH_3)_2AsCl + Zn = ZnCl_2 + (CH_3)_2As\text{-}As(CH_3)_2$$

Die tertiären aliphatischen Arsine sind die am längsten bekannten Verbindungen dieser Stoffklasse. Ihre erste Darstellung gelang C a h o u r s und A.W. H o f m a n n (Lit. 7) durch Umsetzung von Arsentrichlorid mit Zinkalkylen.

$$2\ AsCl_3 + 3\ ZnR_2 = 2\ AsR_3 + 3\ ZnCl_2$$

Die primären aliphatischen und aromatischen Arsine sind zuerst durch Reduktion von Alkyl- bzw. Arylarsonsäuren erhalten worden (Lit. 8). Die Alkylarsonsäuren hat G. M e y e r (Lit. 9) durch Umsetzung von Natriumarsenit mit Methyljodid in Form ihrer Natriumsalze erhalten:

$$AsO_3Na_3 + CH_3J = CH_3AsO_3Na_2 + NaJ$$

Die erste Arylarsonsäure haben La C o s t e und M i c h a e l i s (Lit. 10) aus dem Phenyldichlorarsin durch Einwirkung von Chlor und Hydrolyse des als Zwischenprodukt anzunehmenden Phenylarsonsäure-tetrachlorids gewonnen.

$$C_6H_5.AsCl_2 \xrightarrow{Cl_2} (\ C_6H_5.AsCl_4\ ) \longrightarrow C_6H_5.AsO_3H_2$$

Die Reduktion der Alkyl- und Arylarsonsäuren zu primären Arsinen haben P a l m e r und D e h n (Lit. 11) mit Hilfe von amalgamierten Zinkstaub und Salzsäure durchgeführt:

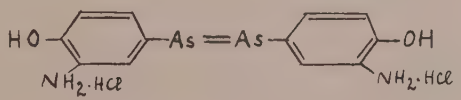
$$R.AsO_3H_2 \xrightarrow{6\ H} R.AsH_2$$

$$Ar.AsO_3H_2 \xrightarrow{6\ H} Ar.AsH_2$$

In späteren Jahren sind die Arylarsonsäuren durch die B a r t sche Reaktion (Lit. 12) besonders leicht zugänglich geworden:

$$Ar.N_2Cl + Na_3AsO_3 \longrightarrow Ar.AsO_3Na_2 + N_2 + NaCl$$

Die Organophosphorverbindungen haben technisch nie ein grosses Interesse erweckt. Dagegen befinden sich unter den Organoarsenverbindungen eine Anzahl von Vertretern, die längere Zeit grosse Bedeutung besassen und zum Teil auch heute noch besitzen. Es sei hier nur an die Kampfstoffe Lewisit (Chlorvinylarsine), Clark I (Diphenylchlorarsin), Clark II (Diphenylarsencyanid), Adamsit (Phenarsazinchlorid) und Phenyldichlorarsin erinnert, die im ersten weltkrieg Anwendung fanden. Überragende Bedeutung haben die bakterizid wirksamen Substanzen, die unter dem Namen Atoxyl und Salvarsan eingeführt wurden, erlangt. Das Atoxyl ist das Natriumsalz der Arsanilsäure und diente seit Robert K o c h zur Behandlung der Schlafkrankheit. Das Salvarsan, ein von P. E h r l i c h und H a t a entwickeltes Antilueticum, ist ein Derivat des Arsenobenzols:



Dieses ist bis zum heutigen Tage, wenn auch zum Teil in einer modifizierten Form ("Neosalvarsan"), ein wichtiges Pharmakon geblieben.

Die Phosphine und Arsine stehen zwar den Aminen nahe, unterscheiden sich aber von ihnen in mancherlei Hinsicht nicht unerheblich. So sind die primären aliphatischen Amine starke Basen, die wasserbeständige Salze bilden, während die Monoalkylphosphoniumsalze leicht der Hydrolyse unterliegen. Die Arsine sind zur Salzbildung überhaupt nicht mehr befähigt. Die aromatischen Vertreter der drei Körperklassen sind weniger basisch als ihre aliphatischen Analoga. Gemeinsam ist den Aminen, Phosphinen und Arsinen die Fähigkeit zur Bildung quartärer Salze, aus denen sich sehr starke quartäre Basen gewinnen lassen. Sehr unterschiedlich ist das Verhalten der drei Körperklassen gegen oxydierende Agenzien. Die Phosphine und Arsine sind sehr viel leichter oxydierbar als die Amine und werden bereits vom Sauerstoff der Luft energisch angegriffen. Die primären Phosphine gehen über die Stufe der Phosphinigsäuren in die primären Phosphonsäuren über; ebenso entstehen aus den sekundären Phosphinen die sekundären Phosphonsäuren. Die tertiären Phosphine vermögen Sauerstoff anzulagern und gehen dadurch in die Phosphinoxyde über. Ähnlich liefern die Arsine durch Oxydation primäre und sekundäre Arsonsäuren bzw. Arsinoxyde.

$$R.PH_2 \xrightarrow{Oxyd.} R.P(OH)_2 \xrightarrow{Oxyd.} R.PO(OH)_2$$

$$R_2PH \xrightarrow{Oxyd.} R_2PO(OH)$$

$$R_3P \xrightarrow{Oxyd.} R_3PO$$

$$R.AsH_2 \xrightarrow{Oxyd.} R.AsO \xrightarrow{Oxyd.} R.AsO(OH)_2$$

$$R_2AsH \xrightarrow{Oxyd.} R_2AsO(OH)$$

$$R_3As \xrightarrow{Oxyd.} R_3AsO$$

Halogene wirken auf primäre Amine unter Bildung von Substitutionsprodukten des Typs R.NHX, während primäre Phosphine und Arsine nach Ersatz der am Phosphor bzw. am Arsen stehenden Wasserstoffatome durch Halogen zwei Halogenatome anlagern.

$$R.PH_2 \xrightarrow{2\,Cl_2} R.PCl_2 + 2\,HCl \xrightarrow{Cl_2} R.PCl_4$$

$$R.AsH_2 \xrightarrow{2\,Cl_2} R.AsCl_2 + 2\,HCl \xrightarrow{Cl_2} R.AsCl_4$$

Ebenso wie Sauerstoff werden auch Chlor und Schwefel von tertiären Phosphinen und Arsinen addiert:

$$R_3P + Cl_2 = R_3PCl_2 \; ; \qquad R_3P + S = R_3PS$$

$$R_3As + Cl_2 = R_3AsCl_2 \; ; \qquad R_3As + S = R_3AsS$$

Die Übertragbarkeit der typischen Aminreaktionen wie die Senfölprobe, die Isonitrilreaktion und die Umsetzung mit Phosgen wurde bisher nur beim Phenylphosphin von M i c h a e l i s und D i t t e r (Lit. 13) geprüft. Dabei ergab sich eine völlige Abweichung von der Reaktionsweise der Amine. Aus Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff wurde eine Verbindung der Formel $(C_6H_5.PHCS)_2S$ erhalten. Mit Chloroform und Kalilauge liefert Phenylphosphin das Phenylphosphinigsaure Kalium, $C_6H_5.P(OH)(OK)$. Bei der Einwirkung von Phosgen auf Phenylphosphin entsteht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Phenyldichlorphosphin und Kohlenmonoxyd.

Die Phosphine und Arsine unterscheiden sich auch in ihren äusseren Merkmalen stark von den Aminen. Im Gegensatz zu diesen gehören die Phosphine und Arsine, insbesondere die primären Phosphine, zu den übelst riechenden Verbindungen der organischen Chemie; auch sind sie sehr giftig und zum Teil pyrophorisch. Das Arbeiten mit Phosphinen und Arsinen ist daher sehr viel schwieriger als die Handhabung der Amine. Darauf ist es wohl auch hauptsächlich zurückzuführen, dass die Chemie der Phosphine und Arsine nicht so gut ausgebaut ist wie die der Amine und noch manche Lücken aufweist. Einige von ihnen auszufüllen war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Zunächst beschäftigte ich mich mit der bisher noch nicht untersuchten Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre aromatische Phosphine und Arsine. Primäre Amine liefern mit Thionylchlorid die von M i c h a e l i s

(Lit. 14) entdeckten Thionylamine, R.NSO. Es war zu prüfen, ob sich aus primären Phosphinen und Arsinen mit Thionylchlorid in analoger Weise Thionylphosphine, R.PSO, bzw. Thionylarsine, R.AsSO, bilden würden.

Auch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf primäre Phosphine und Arsine ist bisher nicht untersucht worden. Wiederum ergab sich die Frage, ob sie so verlaufen würde, wie bei den primären Aminen, d.h. unter Bildung von Phosphor- und Arsenverbindungen, die dem Sulfanilid, $C_6H_5.NH.SO_2.NH.C_6H_5$, entsprechen würden.

Da sich zeigte, dass die Umsetzungen zum Teil sehr komplizierte Stoffgemische ergaben, bestand die Aufgabe, die Reaktionsgemische zu entwirren, um in den Verlauf der Reaktionen Einblick zu gewinnen.

II. THEORETISCHER TEIL

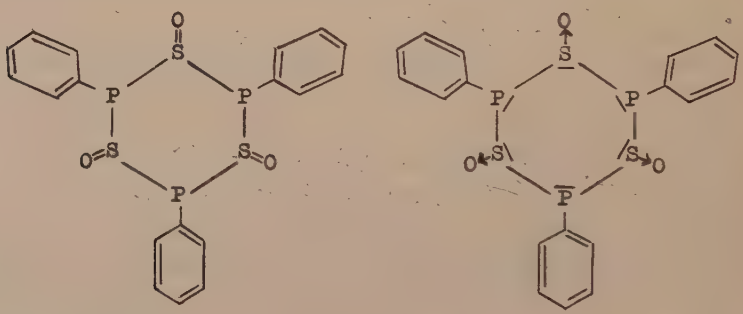
A. Primäre Arylphosphine und ihre Umwandlungsprodukte

1. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid

Phenylphosphin und Thionylchlorid reagieren mit grosser Heftigkeit, weshalb beide Reaktionsteilnehmer mit Benzol verdünnt wurden. Im Gegensatz zum Anilin vollzieht sich die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid uneinheitlich. Nach dem Abtreiben des Benzols liessen sich aus dem zähviskosen Rückstand zwei wohlcharakterisierte Verbindungen herausarbeiten. Durch Vakuumdestillation erhält man daraus in etwa 15 proz. Ausbeute das erstmals von K ö h l e r und M i c h a e l i s (Lit. 15) beschriebene Phenylphosphorsulfochlorid, $C_6H_5.P(S)Cl_2$, welches eine farblose, kennzeichnend riechende Flüssigkeit vorstellt. Beim Umlösen aus Aceton oder beim Aufarbeiten mit Wasser liefert der zähflüssige Rückstand in 20 bis 30 proz. Ausbeute eine schön kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 143°, die der Zusammensetzung des Thionylanilins entspricht, sich aber als trimer erwies. Ihr kommt also die Formel $(C_6H_5.PSO)_3$ zu. Auf die Konstitution der Verbindung wird später noch eingegangen. Da mehr als die Hälfte des Ansatzes noch nicht erfasst war, wurde die ursprünglich erhaltene zähviskose Masse der Hydrolyse unterworfen. Die neben Schwefelwasserstoff dabei entstehende Phenylphosphonsäure wurde nach Abtrennung der sich unverändert abscheidenden Verbindung $(C_6H_5.PSO)_3$ der Menge nach bestimmt. Durch Chlorbestimmung des zähviskosen Materials liess sich die Menge des darin enthaltenen Phenylphosphorsulfochlorids und die bei der Hydrolyse daraus zu erwartende Menge Phenylphosphonsäure berechnen. Es zeigte sich, dass die tatsächlich erhaltene Menge Phenylphosphonsäure das Vielfache davon darstellte. Hieraus ergibt sich, dass auch der noch nicht aufgeklärte Teil des Umsetzungsgemisches eine Verbindung oder ein Verbindungs-

gemisch enthalten muss, das bei der Einwirkung von Wasser Phenylphosphonsäure liefert. In Hinblick auf die Konsistenz des Stoffgemisches lag der Schluss nahe, dass es sich hier um ein Gemisch von Verbindungen des Typs $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_x$ handeln dürfte. Der Gehalt des zähviskosen Reaktionsgemisches an Schwefel stimmt mit der Menge überein, die bei Anwesenheit von etwa 55 % an $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_x$ (unter Berücksichtigung von etwa 15 % Phenylphosphorsulfochlorid und etwa 30 % der isolierten kristallisierten Substanz $(C_6H_5.PSO)_3$) hätte gefunden werden müssen.

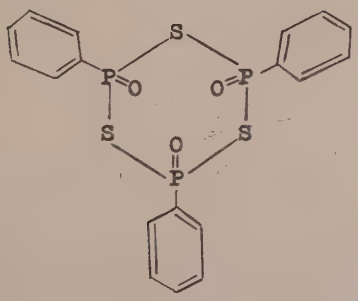
Besondere Sorgfalt wurde der Aufklärung der Konstitution der Verbindung $(C_6H_5.PSO)_3$ gewidmet. Zunächst wurde angenommen, dass ihr die nachstehende Formel I (a bzw. b) zukomme, die am nächsten liegt, da in ihr die Thionylgruppe des Thionylchlorids unverändert erscheint.



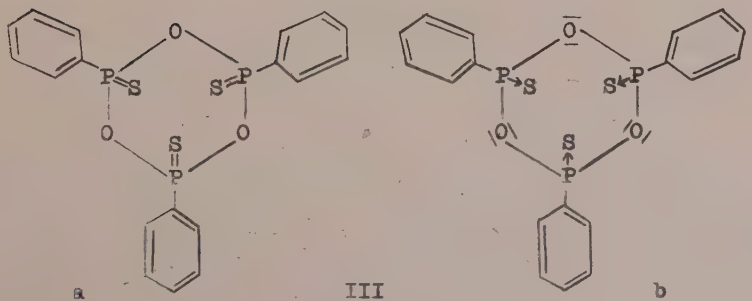
a I b

Dass die Phenylgruppen sich nicht von den Phosphoratomen gelöst haben, ergibt sich aus der Hydrolyse der Verbindung, die praktisch quantitativ Phenylphosphonsäure liefert. Hieraus ergibt sich, dass die Schwefelatome in unmittelbarer Bindung mit den Phosphoratomen stehen müssen. Dagegen können die Sauerstoffatome entweder an Schwefel oder an Phosphor gebunden sein. Wäre der erste Fall zutreffend, wie es die Formel I (a bzw. b) verdeutlicht, so könnte die Verbindung als ein trimeres Thionylphenylphosphin angesehen werden. Sie enthielte oxydationsfähigen drei-

wertigen Phosphor neben vierwertigen Schwefel. Die grosse Resistenz der kristallisierten Verbindung gegenüber Oxydationsmitteln wie Hydroperoxyd oder Salpetersäure ist mit dieser Formel nur schwer vereinbar. Durch 7-stündiges Erhitzen der Verbindung mit Wasser auf 95 - 100° fielen über 90 % der Hydrolyse anheim, wobei sich Schwefelwasserstoff und Phenylphosphonsäure bildeten. Dieser Befund wäre mit der Formel I nur vereinbar, wenn die bei der Hydrolyse angewandte Temperatur von etwa 100° eine Umlagerung in die nachstehend gegebenen Strukturen II oder III bewirkte. Um diese Möglichkeit auszuschliessen wurde die Verbindung 17 Stunden lang auf 105° trocken erhitzt. Sie blieb dabei unverändert. Damit scheidet für die Frage nach der Konstitution der kristallisierten Verbindung die Formel I aus. Hiernach kommen für die Verbindung $(C_6H_5.PSO)_3$ nur die nachstehenden beiden Strukturformeln (II und III) in Betracht, in denen die Sauerstoffatome an die Phosphoratome gebunden sind.



a II b



a III b

Hier liegt der Phosphor in seiner höchsten Oxydationsstufe vor, während der Schwefel elektronegativ 2-wertig geworden ist. Das bisner geschilderte chemische Verhalten der Verbindung (Hydrolyse, Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln) lasst sich an beiden Formeln (II und III) gleich gut erklären. Auch die Umsetzung der kristallisierten Substanz mit Phosphorpentachlorid, welche in guter Ausbeute Phenylphosphorsulfochlorid liefert, steht damit in bester Übereinstimmung:

$$(C_6H_5.P\overset{S}{O})_3 + 3\ PCl_5 = 3\ C_6H_5.P(S)Cl_2 + 3\ POCl_3$$

Eine endgültige Entscheidung für die Formel II oder für die Formel III könnte wohl nur durch physikalische Untersuchungen getroffen werden. Wahrscheinlich wäre die Auswertung eines Ultrarot-Spektrums der geeignete Weg dafür. Da zur Zeit noch zu wenig Material über die Absorption der C-P-, P-S- und P-O-Bindung vorliegt, wäre die Messung vieler Modellsubstanzen notwendig gewesen, wozu die Möglichkeit nicht gegeben war. Zur Charakterisierung der Verbindung wurde das UV-Spektrum aufgenommen (Abb. 1). Entscheidende Schlüsse über die Konstitution können daraus nicht gezogen werden.

Eine eindeutige Benennung der neuen Verbindung ist unter den obwaltenden Umständen nicht leicht. Am besten empfiehlt sich die Ableitung ihres Namens vom sogenannten Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, in dem man ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt annehmen könnte. Unter Berücksichtigung des vorliegenden Polymerisationsgrades käme man sodann zu der Bezeichnung Tris-(thiophosphinobenzol).

Für die angenommene Verbindung $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_x$ ergäbe sich demgemäss der Name Poly-(thiophosphinobenzol).

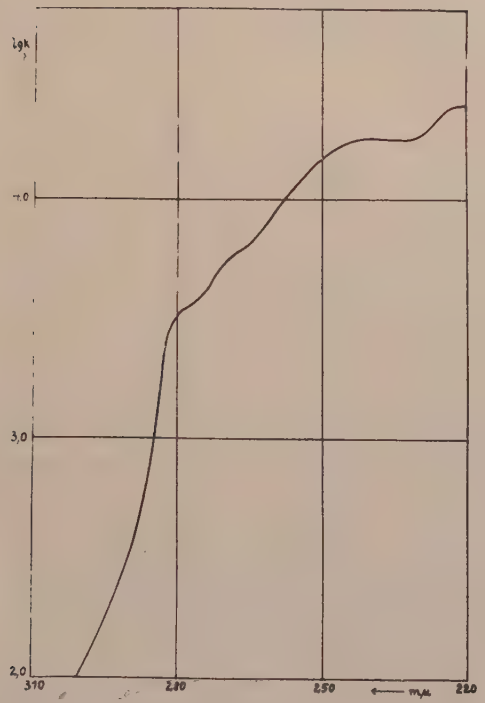


Abb. 1

Nach den geschilderten Befunden reagiert Thionylchlorid mit Phenylphosphin entweder unter Abspaltung von Chlorwasserstoff oder unter Abspaltung von Wasser.

Die erste Reaktionsweise entspricht derjenigen, welche die Amine bei der Einwirkung von Thionylchlorid zeigen, doch ist das vermutlich zunächst entstehende Thionylphenylphosphin, C_6H_5.P:S:O, nicht beständig. Dieses abweichende Verhalten steht im Einklang mit der Doppelbindungsregel, die auf G.N. L e w i s (vgl. Lit. 16) zurückgeht und später auch von F. S e e l (Lit. 17) aufgestellt worden ist. Das

primär gebildete Thionylphenylphosphin (1a) stabilisiert sich unter Umlagerung (1b) und Trimerisierung (1c) bzw. Polymerisierung (1d). Man kann sich den Vorgang folgendermassen vorstellen:

(1a) $C_6H_5.PH_2 + Cl_2SO = C_6H_5.PSO + 2\ HCl$

(1b) $C_6H_5.PSO \longrightarrow C_6H_5.P^{:S}_{:O}$

(1c) $3\ C_6H_5.P^{:S}_{:O} \longrightarrow (C_6H_5.P\ ^{S}_{O})_3$

(1d) $x\ C_6H_5.P^{:S}_{:O} \longrightarrow (C_6H_5.P\ ^{S}_{O})_x$

Die zweite Reaktionsweise, bei der sich Phenylphosphin und Thionylchlorid unter Wasserabspaltung umsetzen, führt wahrscheinlich ebenfalls zu einem unbeständigen Primärprodukt (2a), welches sich zum Phenylphosphorsulfochlorid umlagert (2b).

(2a) $C_6H_5.PH_2 + OSCl_2 = C_6H_5.P:S:Cl_2 + H_2O$

(2b) $C_6H_5.P:S:Cl_2 \longrightarrow C_6H_5.P^{:S}_{:Cl_2}$

Dass sich bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylphosphin tatsächlich wasser bildet, wurde durch Zusatz von Äthylisocyanat zum Ansatz gezeigt. Dieses bewirkte eine Ausbeutesteigerung an Phenylphosphorsulfochlorid auf etwa 40 %. Daneben wurde in etwa äquimolekularer Menge Äthylaminchlorhydrat, das bei Gegenwart von Chlorwasserstoff+) zu erwartende Hydrolysenprodukt des Äthylisocyanats, erhalten:

$C_2H_5.N:CO + H_2O + HCl = C_2H_5.NH_2.HCl + CO_2$

+) Der Chlorwasserstoff bildet sich bei der Reaktion nach Gleichung(1a).

2. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin

Wie M i c h a e l i s gezeigt hat (Lit. 18), setzen sich aliphatische Amine mit Thionylanilin unter Austausch der Thionylgruppe um:

$$R.NH_2 + C_6H_5.N:S:O = R.N:S:O + C_6H_5.NH_2$$

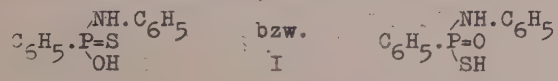
Es lag nahe anzunehmen, dass Phenylphosphin und Thionylanilin eine ähnliche Umsetzung geben, bedingt durch die grössere Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff.

Lässt man in eine benzolische Lösung von Phenylphosphin Thionylanilin eintropfen, so wird dieses in einer exothermen Reaktion entfärbt. Wenn Feuchtigkeit abwesend ist, bleibt die gelbe Farbe des Thionylanilins bestehen, sobald genau ein Mol.-Gew. davon zugebracht worden ist. Das Phenylphosphin lässt sich auf diese Weise geradezu titrieren. Verdampft man nun das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine glasige Schmelze, die nach dem Erkalten schon von selbst zerspringt und mit dem Spatel leicht in ein Kristallpulver zerdrückt werden kann. Dieses schmilzt bei 78 - 81°, löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, und ist in Äther und Petroläther schwer löslich. Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, den Stoff aus einem Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen.

Durch Hydrolyse mit Wasser lässt sich der gesamte Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff abspalten. Daraus ist ersichtlich, dass dieser in der elektronegativen Oxydationsstufe vorliegt und somit nur an den Phosphor gebunden sein kann.

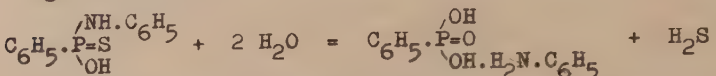
Als weiteres Hydrolysenprodukt lässt sich aus der wässrigen Lösung das Anilinsalz der Phenylphosphonsäure, $C_6H_5.P(O)(OH)_2.H_2N.C_6H_5$, isolieren.

Aus diesen Befunden geht bereits eindeutig hervor, dass das Reaktionsprodukt, welches durch die Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylphosphin entsteht, das Monoanilid der Thio-phenylphosphonsäure (I) ist.

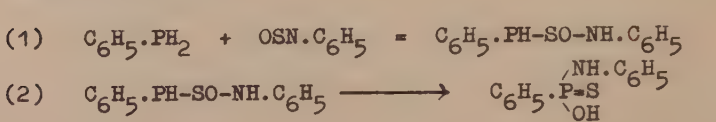


I

Die Hydrolyse des Reaktionsproduktes lässt sich wie folgt formulieren:



Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin kann als eine Anlagerungsreaktion aufgefasst werden (1), wobei sich das primäre Additionsprodukt unter Umlagerung stabilisiert (2).

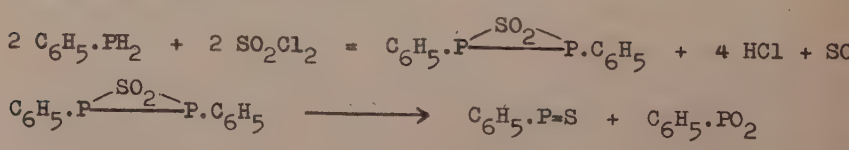


3. Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Sulfurylchlorid

Phenylphosphin wurde in Ätherlösung mit Sulfurylchlorid umgesetzt, wobei in einer exothermen Reaktion Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd frei wurden. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels hinterbliebene Reaktionsprodukt stellt eine farblose, viskose, klebrige Masse dar, welche in Benzol und Aceton gut, in Äther schwer und in Wasser unlöslich ist.

Durch Destillation bei 0,3 - 0,4 mm Druck ging bei 115 - 117° ein farbloses, viskoses, übelriechendes Öl über, dessen Konstitution nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um das noch unbekannte Phenylphosphorsulfid, $C_6H_5.P{=}S$. Als Destillationsrückstand war das bereits von M i c h a e l i s beschriebene Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, zurückgeblieben.

Den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Sulfurylchlorid könnte man sich demnach folgendermassen vorstellen:



4. Die Pyro-phenylphosphonsäure, $C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.C_6H_5$.

Obwohl zahlreiche Phosphonsäuren dargestellt und genau untersucht worden sind, ist es niemals gelungen, die ihnen entsprechenden Pyrosäuren zu gewinnen:

$R.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.R$ bzw. $Ar.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.Ar$

Wie A. M i c h a e l i s (Lit. 19) festgestellt hat, gibt die von ihm entdeckte Phenylphosphonsäure beim Erhitzen auf 200° ein halbes Mol Wasser ab; bei 210° verliert sie insgesamt 2/3 Mol Wasser; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt Zersetzung ein. M i c h a e l i s hat angenommen, dass sich als erstes Produkt der Wasserabspaltung die Pyro-phenylphosphonsäure bildet:

$$2\ C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}}\text{-OH} \longrightarrow C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.C_6H_5 + H_2O$$

Es ist ihm aber nicht gelungen, die Pyro-phenylphosphonsäure zu isolieren. Die durchsichtigen zähen Massen, die beim Erhitzen von Phenylphosphonsäure entstanden waren, gingen an feuchter Luft oder beim Auflösen in Wasser sofort wieder in Phenylphosphonsäure über. Der Misserfolg von M i c h a e l i s ist wohl darauf zurückzuführen, dass beim Erhitzen von Phenylphosphonsäure ein Gemisch von Dehydratationsprodukten entsteht.

Bei näherer Beschäftigung mit dem Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, habe ich nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass es, in Benzol oder Chlorbenzol gelöst, bei vorsichtig geleiteter Einwirkung von Wasser glatt in die reine, schön kristallisierende Pyro-phenylphosphonsäure übergeht:

$$2\ C_6H_5.PO_2 + H_2O = C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.C_6H_5$$

Auch aus Phenylphosphonsäure-dichlorid kann die Pyro-phenylphosphonsäure durch die Einwirkung von Wasser erhalten werden:

$$2\ C_6H_5.\overset{O}{\underset{Cl}{P}}\text{-Cl} + 3\ H_2O = C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.C_6H_5 + 4\ HCl$$

Der zweite Weg hat den Nachteil, dass die als Nebenprodukt entstehende Salzsäure die weitere Hydrolyse zu Phenylphosphonsäure katalysiert, was zu sehr vorsichtiger Arbeitsweise zwingt; andererseits ist das Phenylphosphonsäure-dichlorid bessef zugänglich als das Phosphinobenzol.

Die neue Säure ist in Wasser schwerer löslich als die Phenylphosphonsäure. Sie lässt sich bei genügender Vorsicht, wenn auch nicht ganz verlustfrei, aus Wasser umkristallisieren. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht die Pyrophenylphosphonsäure quantitativ in Phenylphosphonsäure über. Die Äquivalenttitration der Säure ergibt den berechneten Wert (149), wodurch jeder Zweifel an der angenommenen Konstitution der Pyrosäure ausgeschlossen ist.

B. Primäre Arylarsine und ihre Umwandlungsprodukte

1. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid

Durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsin wurde nicht das zu erwartende Thionylphenylarsin, $C_6H_5.AsSO$, oder sein Polymeres erhalten, sondern überraschenderweise Phenyldichlorarsin, $C_6H_5.AsCl_2$, und Phenylarsensulfid, $C_6H_5.AsS$. Die Reaktion erschien um so merkwürdiger, als neben Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd auch das Freiwerden von Schwefelwasserstoff festgestellt wurde.

Um in den Reaktionsverlauf Einblick zu gewinnen, wurde der Ansatz bilanzmässig verfolgt. Dabei wurden Ergebnisse erhalten, die den Vorgang folgendermassen zu formulieren gestatten:

$$6C_6H_5AsH_2+7SOCl_2 = 3C_6H_5AsCl_2+3C_6H_5AsS+8HCl+H_2S+3SO_2+H_2O$$

Es kann gezeigt werden, dass diese Gleichung die Zusammenfassung der nachstehenden Reaktionsfolge darstellt, in der sich die untersuchte Umsetzung stufenweise vollziehen könnte:

I $C_6H_5.AsH_2 + SOCl_2 = C_6H_5.As:SO + 2\ HCl$

II $2\ C_6H_5.As:SO + C_6H_5.AsH_2 = 2\ C_6H_5.AsS + C_6H_5.AsO + H_2O$

III $C_6H_5.AsO + 2\ HCl = C_6H_5.AsCl_2 + H_2O$ (100 %)+)

IV $C_6H_5.AsS + 2\ HCl = C_6H_5.AsCl_2 + H_2S$ (29,5 %)+)

Danach würde in erster Phase der Reaktion, infolge des spontanen Auftretens von Chlorwasserstoff, die Bildung von Thionylphenylarsin nach der Gleichung I anzunehmen sein. Dieses Thionylphenylarsin ist jedoch offenbar nicht beständig; mit dem vorhandenen Phenylarsin könnte es weiterreagieren nach der Gleichung II, wobei sich Phenylarsenoxyd und Phenylarsensulfid bilden müssten.

Es ist schon lange bekannt, dass Phenylarsenoxyd beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Phenyldichlorarsin übergeht (Lit. 20). Analog reagiert auch das Phenylarsenoxyd mit gasförmigem Chlorwasserstoff nach der Gleichung III. Das dabei gebildete Wasser setzt sich natürlich mit Thionylchlorid um, sofern von diesem genügend zur Verfügung steht.

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Umsetzung legt den Gedanken nahe, dass auch Phenylarsensulfid in analoger Weise wie das Phenylarsenoxyd mit Chlorwasserstoff reagiert. Da lediglich der Hinweis von S c h u l t e (Lit. 21) in dieser Hinsicht etwas aussagt, wonach das Phenylarsensulfid von Salzsäure nicht verändert werden soll, wurde das Verhalten des Phenylarsensulfids sowohl gegen konz. Salzsäure als auch gegen gasförmigen Chlorwasserstoff geprüft. Daraus ergab sich, entgegen den Angaben von S c h u l t e, dass sowohl konz. Salzsäure als auch gasförmiger Chlorwasserstoff befähigt ist, das Phenylarsensulfid in Phenyldichlorarsin und Schwefelwasserstoff umzuwandeln (s.o. Gleichung IV). Die Umwandlung vollzieht sich langsamer als die entsprechende Umwandlung des Phenylarsenoxyds (s.o. Gleichung III).

+) Die Reaktion III vollzieht sich praktisch quantitativ, die Reaktion IV zu 29,5 %.

Aus der ermittelten Menge Schwefelwasserstoff, der durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsin frei wurde, sowie aus der erhaltenen Menge Phenylarsensulfid lässt sich berechnen, dass 29,5 % des nach der Gleichung II gebildeten Phenylarsensulfids durch den nach Gleichung I aufgetretenen Chlorwasserstoff in Phenyldichlorarsin und Schwefelwasserstoff gespalten wurden (IV). Dieser Wert schwankt natürlich von Versuch zu Versuch, da sich die Grösse des HCl-Partialdruckes im Reaktionsraum schwierig genau reproduzieren lässt.

Das Phenylarsenoxyd, welches aus der Gleichung II hervorgehen sollte, konnte nicht gefasst werden. Aus der erhaltenen Menge Phenyldichlorarsin und Schwefelwasserstoff errechnet sich, dass das gesamte nach Gleichung II entstandene Phenylarsenoxyd mit Chlorwasserstoff nach der Gleichung III weiterreagiert haben muss.

Könnte man den Chlorwasserstoff abfangen, bevor er auf das Phenylarsenoxyd und das Phenylarsensulfid einwirkt, oder würde sich das Thionylphenylarsin auf einem Wege bilden, ohne dass dabei Chlorwasserstoff auftritt, dann müsste Phenylarsensulfid und Phenylarsenoxyd als Endprodukt zu erwarten sein. Wie die Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylarsin zeigt (s. unten), ist dies tatsächlich der Fall.

2. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylanilin

In reinstem Methanol wurde Phenylarsin mit Thionylanilin zur Reaktion gebracht. Das dabei entweichende Schwefeldioxyd wurde in einer Vorlage absorbiert und anschliessend jodometrisch bestimmt. Das in Methanol schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde abgetrennt und durch Kristallisation aus Aceton in Phenylarsensulfid und Phenylarsenoxyd getrennt. Aus der methanolischen Mutterlauge wurde das bei der Umsetzung entstandene Anilin durch Destillation gewonnen.

Durch die Einwirkung von 1 Mol Thionylanilin auf 1 Mol Phenylarsin wurden annähernd 2/3 Mol Phenylarsensulfid, 1 Mol Anilin und 1/3 Mol Schwefeldioxyd erhalten. Auch Phenylarsenoxyd konnte isoliert werden. Diese Ergebnisse stehen in voller Übereinstimmung mit der Gleichung IV, welche eine Zusammenfassung nachstehender Reaktionsfolge darstellt.

I $C_6H_5.AsH_2 + C_6H_5.N:SO = C_6H_5.As:SO + C_6H_5.NH_2$

II $2\ C_6H_5.As:SO + C_6H_5.AsH_2 = 2\ C_6H_5.AsS + C_6H_5.AsO + H_2O$

III $H_2O + C_6H_5.N:SO = C_6H_5.NH_2 + SO_2$

IV $3\ C_6H_5.AsH_2 + 3\ C_6H_5.N:SO = 2\ C_6H_5.AsS + C_6H_5.AsO + 3\ C_6H_5.NH_2 + SO_2$

Als primäres Umsetzungsprodukt wird auch hier Thionylphenylarsin neben Anilin angenommen (I). Zwei Molekeln des entstandenen Thionylphenylarsins reagieren jedoch mit einer Molekel Phenylarsin gleich weiter, wobei zwei Molekeln Phenylarsensulfid und eine Molekel Phenylarsenoxyd entstehen (II). Das dabei gebildete Wasser zerlegt eine Molekel Thionylanilin in Anilin und Schwefeldioxyd (III).

3. Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsen-dimagnesiumbromid

Grundsätzlich erscheint die Bildung des Thionylphenylarsins möglich, falls es gelingen würde, es vor der Einwirkung des reaktionsfähigen Phenylarsins zu schützen. Um dies zu erreichen, liess man Thionylchlorid auf eine ätherische Lösung von Phenylarsen-dimagnesiumbromid einwirken, wobei folgender Reaktionsverlauf erwartet wurde:

$C_6H_5.As(MgBr)_2 + SOCl_2 = C_6H_5.As:SO + 2\ MgBrCl$

Statt des erwarteten Thionylphenylarsins entstand jedoch in guter Ausbeute Phenylarsensulfid, das sich wahrscheinlich im Sinne der nachfolgenden Gleichungen gebildet hat:

I $C_6H_5.As(MgBr)_2 + SOCl_2 = C_6H_5.As:SO + 2\ MgBrCl$

II $2\ C_6H_5.As:SO + C_6H_5.As(MgBr)_2 = 2\ C_6H_5.AsS + C_6H_5.AsO + MgBr_2 + MgO$

4. Das Phenylarsensulfid

Zur Darstellung des Phenylarsensulfids sind bisher drei Methoden verwendet worden, die durch die nachstehenden Gleichungen I, II und III ausgedrückt werden:

I $C_6H_5.AsO + H_2S = C_6H_5.AsS + H_2O$ (Lit. 22)

II $C_6H_5.AsCl_2 + H_2S = C_6H_5.AsS + 2\ HCl$ (Lit. 22, 23, 32)

III $C_6H_5.AsH_2 + 2\ S = C_6H_5.AsS + H_2S$ (Lit. 24)

Nach den in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuchen wurde das Phenylarsensulfid auf drei neuen Wegen erhalten:

IV Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsin
Ausbeute: 47 %.+)

V Umsetzung von Phenylarsin mit Thionylanilin
Ausbeute: 60,5 %.+)

VI Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsendimagnesiumbromid Ausbeute: 43 %.+)

Von diesen neuen Bildungsweisen des Phenylarsensulfids haben die ersten beiden (IV und V) präparative Bedeutung.

+) Wegen der sich gleichzeitig vollziehenden Bildung von Phenylarsenoxyd können höchstens 66,67 % Phenylarsensulfid entstehen.

Für den Schmelzpunkt des teils auf verschiedenen Wegen dargestellten Phenylarsensulfids finden sich in der Literatur die werte 152°, 161 - 163°, 174 - 176° (später widerrufen). Nach meinen Beobachtungen schmilzt die Verbindung bei 175 - 176°, unabhängig von der Art ihrer Darstellung (IV, V oder VI). Nach den in der Literatur enthaltenen Werten für das Molekulargewicht des Phenylarsensulfids kommt für die Verbindung sowohl die Formel $(C_6H_5.AsS)_3$ wie auch die Formel $(C_6H_5.AsS)_4$ in Frage. Nach den von mir ausgeführten Molekulargewichtbestimmungen (nach R a s t und nach R i e c h e) ist das Phenylarsensulfid tetramer.

Während S c h u l t e (Lit. 21) berichtete, dass das Phenylarsensulfid von Salzsäure nicht verändert wird, ergab eine Prüfung des Verhaltens, wie bereits erwähnt, das Gegenteil. Phenylarsensulfid gibt mit konz. Salzsäure und mit gasförmigem Chlorwasserstoff Phenyldichlorarsin und Schwefelwasserstoff. Daraus geht hervor, dass die Reaktion, die zur Herstellung des Phenylarsensulfids meistens benützt wurde, eine Gleichgewichtsreaktion ist:

$$C_6H_5.AsCl_2 + H_2S \rightleftharpoons C_6H_5.AsS + 2\ HCl$$

Auch die Angaben von S c h u l t e über die Löslichkeit von Phenylarsensulfid in Natronlauge und seine Wiederausfällbarkeit durch Salzsäure (Lit. 22) konnte ich nicht bestätigen. Das Phenylarsensulfid wird zwar von heisser Natronlauge aufgenommen, unterliegt aber dabei mindestens teilweise der Hydrolyse. Versetzt man die alkalische Lösung nach kurzem Aufkochen mit Salzsäure, so fällt beim Neutralpunkt eine weisse Substanz aus, die schwefelfrei ist (Phenylarsenoxyd). Nach schwachem Ansäuern tritt ein intensiver Schwefelwasserstoffgeruch auf. Dieses Verhalten wurde auch beim p-Tolylarsensulfid (s. Seite 22) übereinstimmend gefunden und kann als Nachweis für die Stoffklasse der Arylarsensulfide dienen. Die Beobachtungen lassen sich durch die Annahme folgender Vorgänge erklären:

$$Ar.AsS + 2\ NaOH = Ar.AsO + H_2O + Na_2S$$
$$Na_2S + 2\ HCl = H_2S + 2\ NaCl$$

5. Die Oxydation des Phenylarsensulfids mit Hydroperoxyd

Im Zusammenhang mit den Bemühungen um thionylierte Organoarsenverbindungen schien der Verlauf der Oxydation des Phenylarsensulfids von Interesse zu sein. Würde das Schwefelatom leichter von Oxydationsmitteln angegriffen werden als das Arsenatom, was allerdings wenig wahrscheinlich ist, dann bestünde die Möglichkeit, auf diesem Wege zu den gesuchten Thionylverbindungen zu gelangen.

Der Versuch zeigte, dass die Oxydation von Phenylarsensulfid mit Wasserstoffperoxyd in Acetonlösung nach folgender Gleichung verläuft, wobei Phenylarsonsäure und kristallisierter Schwefel erhalten wurden:

$$C_6H_5.AsS + 2\ H_2O_2 = C_6H_5.AsO_3H_2 + S + H_2O$$

Daraus ergibt sich, dass den Angriffspunkt der Oxydation das Arsenatom darstellt. Andernfalls hätte Thionylphenylarsin, Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure entstehen müssen.

6. Das p-Tolylarsensulfid

Durch die Umsetzung von p-Tolylarsin mit Thionylanilin wurde in 60,4 %iger Ausbeute+) das p-Tolylarsensulfid erhalten. Das durch Umkristallisieren aus Cyclohexan gereinigte Produkt schmilzt bei 159 - 160° (M i c h a e l i s gibt 146° an (Lit. 25)). In heisser Natronlauge löst sich die Substanz unter hydrolytischer Abspaltung des Schwefel.

7. Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Sulfurylchlorid

Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Phenylarsin und Sulfurylchlorid in benzolischer Lösung scheidet

---

+) Siehe Fussnote auf Seite 20.

sich reines kristallisiertes Arsenobenzol ab.

$$2\ C_6H_5.AsH_2 + 2\ SO_2Cl_2 = C_6H_5.As{=}As.C_6H_5 + 4\ HCl + 2\ SO_2$$

Setzt man nun ein zweites Mol Sulfurylchlorid zu, so geht das Arsenobenzol unter Bildung von Phenyldichlorarsin in Lösung.

$$C_6H_5.As{=}As.C_6H_5 + 2\ SO_2Cl_2 = 2\ C_6H_5.AsCl_2 + 2\ SO_2$$

8. Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Sulfurylchlorid

Die Umsetzung von p-Tolylarsin mit Sulfurylchlorid verläuft ganz analog der Umsetzung von Phenylarsin mit Sulfurylchlorid:

$$2CH_3.C_6H_4.AsH_2 + 2SO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.As{=}As.C_6H_4.CH_3 + 4HCl + 2SO_2$$

$$CH_3.C_6H_4.As{=}As.C_6H_4.CH_3 + 2\ SO_2Cl_2 = 2\ CH_3.C_6H_4.AsCl_2 + 2\ SO_2$$

Hiernach ist anzunehmen, dass sich auch andere primäre aromatische Arsine mit Sulfurylchlorid in entsprechender Weise umsetzen, sofern sie keine Gruppe enthalten, die selbst mit Sulfurylchlorid reagiert.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Primäre Arylphosphine und ihre Umwandlungsprodukte

1.) Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid

Da Phenylphosphin und Thionylchlorid sich äusserst heftig miteinander umsetzen, ist es zweckmässig, beide Reaktionspartner mit Benzol zu verdünnen und den Ansatz nach Bedarf zu kühlen. Ausserdem ist es notwendig, ein indifferentes Gas durch die Apparatur zu leiten, um das leicht oxydable Phenylphosphin gegen Luftsauerstoff zu schützen. Endlich muss Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden, um eine hydrolytische Zersetzung des Thionylchlorids zu vermeiden. Das indifferente Gas wurde durch Schwefelsäure getrocknet und der Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch ein am Ende der Apparatur befindliches Chlorcalciumrohr verhindert. Es wurden nur Schliffapparaturen verwendet. Um die einzelnen Reaktionsbestandteile des bei der Umsetzung entstehenden Stoffgemisches herauszuarbeiten, haben sich einige Abweichungen in der Ausführung der Reaktion ergeben. Es wird daher nachstehend die Isolierung jedes einzelnen Reaktionsproduktes für sich beschrieben.

a) Isolierung von Phenylphosphorsulfochlorid, $C_6H_5.P(S)Cl_2$.

Als Versuchsapparatur diente ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt, das durch einen Anschütz-Aufsatz mit einem Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler verbunden war. In dem Kolben befand sich eine Lösung von 10 g Phenylphosphin in 60 ccm abs. Benzol. Zu dieser liess man 11,9 g Thionylchlorid (1,1 Mol.-Gew.), verdünnt mit 20 ccm abs. Benzol, im Verlaufe von 1,5 Stunden vorsichtig hinzutropfen. Gleichzeitig wurde trockenes Kohlendioxyd

durch die Apparatur geleitet. Die Reaktionslösung wurde gut mit Eiswasser gekühlt, sodass der Ansatz etwa Zimmertemperatur behielt. Nach beendetem Zutropfen wurde kurz aufgekocht und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Dann wurde bei 12 mm Druck bis 160° auf dem Ölbade erhitzt, um die letzten Reste von Benzol und Thionylchlorid zu entfernen. Der verbliebene zähviskose Rückstand wog 14,4 g. Er ergab bei der Destillation bei 1 - 2 mm Druck und 150 - 160° Badtemperatur 3,1 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei erneuter Destillation unter 12 mm Druck bei 127° überging. Hinsichtlich ihres Geruchs und ihres chemischen Verhaltens glich die erhaltene Flüssigkeit vollkommen einem Vergleichspräparat, das nach K ö h l e r (Lit. 26) aus Phenyldichlorphosphin und Schwefelchlorür dargestellt worden war: Mit Bleiacetatlösung entsteht zunächst eine weisse Fällung von Bleichlorid, die beim Kochen allmählich dunkel wird infolge der Bildung von Bleisulfid; mit Aceton bildet sich eine sehr widerlich riechende Flüssigkeit unbekannter Zusammensetzung. Beide Flüssigkeiten stimmten auch hinsichtlich des Brechungsexponenten befriedigend miteinander überein:

Erhaltene Flüssigkeit: n_D^{19}: 1,6075

Vergleichspräparat: n_D^{19}: 1,6098

Die von mir ausgeführte Chlorbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

$C_6H_5Cl_2SP$ (211,04) Ber.: Cl 33,60
Gef.: " 33,81

39,2 mg ergaben 53,6 mg AgCl

b) Isolierung von Tris-(thiophosphinobenzol), $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_3$.

In der unter a) beschriebenen Apparatur wurden 13,3 g Phenylphosphin in 50 ccm abs. Benzol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 14,74 g Thionylchlorid (1,03 Mol.-Gew.) in 10 ccm abs. Benzol versetzt. Gleichzeitig wurde trockener Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Es erfolgte sofort eine heftige Reaktion unter lebhafter HCl-Entwicklung und starker Wärmetönung, die den Kolbeninhalt bald zum Sieden brachte. Gelegentlich musste mit kaltem Wasser etwas gekühlt werden. Die Benzollösung blieb bis zum Schluss der Reaktion vollkommen klar und farblos. Nachdem das gesamte Thionylchlorid zugetropft war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hatte. Die Lösung war dann etwas gelbstichig gefärbt, aber vollkommen klar. Das Benzol wurde abdestilliert, wobei die letzten Reste bei 150° und 20 mm Druck entfernt wurden. Nach dem Abkühlen hinterblieb eine farblose zähe Masse, die auch nach längerem Stehen keine Kristallisation zeigte.

Das hochviskose Reaktionsprodukt wurde in möglichst wenig heissem Aceton gelöst (die Lösung färbte sich orangebraun und entwickelte einen unangenehmen Geruch, der, wie sich herausstellte, aus der Vereinigung von Phenylphosphorsulfochlorid und Aceton herrührte) und einige Zeit bei 0° stehen gelassen, wobei weisse prismatische Kristalle ausfielen. Durch Einengen der Mutterlauge auf den dritten Teil konnte eine weitere Kristallisation des gleichen Stoffes erhalten werden (insgesamt 4 g = 21,2 % d.Th.). Die vereinigten Kristallisate wurden nun zweimal aus Aceton und einmal aus Eisessig umkristallisiert, wobei weisse geruchlose prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 142,5 - 143° erhalten wurden. Die Isolierung dieser Verbindung kann, wie sich später gezeigt hat (s. Seite 31), vereinfacht werden, indem man auf das Reaktionsprodukt Wasser einwirken lässt. Infolge partieller Hydrolyse werden die Beiprodukte gelöst, während das Tris-(thiophosphinobenzol)

d) Hydrolyse des gesamten Reaktionsproduktes (zwecks Erfassung des noch nicht aufgeklärten Teils des Reaktionsgemisches)

Ansatz:

In der unter a) beschriebenen Apparatur und den dort angegebenen Vorsichtsmassnahmen wurden 4,2 g Phenylphosphin in 70 ccm abs. Benzol gelöst und mit 4,6 g Thionylchlorid umgesetzt, welches mit 10 ccm abs. Benzol verdünnt war. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (zuletzt unter vermindertem Druck) blieben 6,22 g einer zähviskosen Masse zurück, die auf ihren Chlor- und Schwefelgehalt untersucht wurde (vgl. hierzu Seite 7 und 8).

Analyse: Gef.: Cl 6,44 % S 17,76 %

13,667 mg ergaben 3,560 mg AgCl +)
8,009 mg " 10,360 mg $BaSO_4$ +)

Aus dem Chlorgehalt errechnet sich der Anteil von Phenylphosphorsulfochlorid im Reaktionsgemisch zu 1,193 g (14,81 % d.Th.).

Hydrolyse:

5,2 g des Reaktionsproduktes wurden in einem gut verschlossenen Gefäss mit 50 ccm Wasser stehen gelassen und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Nach 4 Wochen war die zähviskose Eigenschaft des Reaktionsproduktes verschwunden. Es waren 1,5 g (30 % d.Th.) eines weissen Pulvers zurückgeblieben (F.: 128 - 133°). Dieses ergab, aus Eisessig umkristallisiert, prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 142,5 - 143°, welche mit dem früher charakterisierten Tris-(thiophosphinobenzol) (s. Seite 27) identisch waren. Die wässrige Lösung, welche grosse Men-

---

+) Ausgeführt vom Analysenlabor des Dr.Ing.A.Schöller, Kronach.

gen Schwefelwasserstoff enthielt, wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Der bei 105° getrocknete Rückstand wog 3,50 g und stellte Phenylphosphonsäure dar. F.: 157 - 159° (einmal aus Wasser umkristallisiert).

Bilanz:

Reaktionsprodukt (vor der Hydrolyse)	5,2 g
Davon abgetrennt Tris-(thiophosphinobenzol) . .	1,5 g
Restliches hydrolysierbares Produkt	3,7 g
Das Reaktionsprod. enthielt $C_6H_5.P(S)Cl_2$ aufger.	1,0 g
Rest, mutmasslich bestehend aus $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_x$ . .	2,7 g
sollte hydrolytisch an Phenylphosphonsäure liefern	2,74 g
Gefunden an Phenylphosphonsäure	3,50 g
Abzüglich des aus Phenylphosphorsulfochlorid entstandenen Anteils an Phenylphosphonsäure . .	0,75 g
Aus der mutmasslichen Verbindung $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_x$ entstandene Phenylphosphonsäure	2,75 g

e) Analytische Bestimmung der Reaktionsgase

In der unter a) beschriebenen Apparatur wurden 10 g Phenylphosphin in 50 ccm abs. Benzol gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre mit 24,4 g Thionylchlorid (2,2 Mol.-Gew.), verdünnt mit 10 ccm abs. Benzol, vorsichtig umgesetzt. Nach beendetem Zutropfen des Thionylchlorids wurde die Reaktionslösung 20 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols mit dem Überschuss von Thionylchlorid wurde der Rückstand bei 0,6 - 0,8 mm Druck bis auf 200° erhitzt, wobei 2,9 g einer farblosen Flüssigkeit (Phenylphosphorsulfochlorid) übergingen. Die Ausbeute an dieser Verbindung entspricht 15,12 % der theoretisch möglichen. Danach ist der ver-

wendete Überschuss an Thionylchlorid offenbar ohne wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase (HCl und SO_2) wurden in zwei hintereinandergeschalteten Absorptionsgefässen, die mit 2n Natronlauge gefüllt und über ein Chlorcalciumrohr mit der Apparatur verbunden waren, aufgefangen. Nach Auffüllung der Vorlageninhalte auf 500 ccm verbrauchten 5 ccm dieser Lösung:

1,7 ccm n/10 Jodlösung; entspricht 0,00545 g SO_2
17,46 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung; " 0,0636 g HCl

Somit wurden durch die vorgelegte Natronlauge insgesamt 0,545 g SO_2 und 6,36 g HCl absorbiert.

Für die Bildung der ermittelten Menge SO_2 ist wahrscheinlich das bei der Reaktion entstandene Wasser verantwortlich zu machen, das 9,4 % des aktiven Wasserstoffs des eingesetzten Phenylphosphins enthält. Die ermittelte Menge HCl beträgt 95,8 % der theoretisch möglichen.

Die Prüfung auf H_2S verlief negativ.

f) Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Thionylchlorid in Gegenwart von Äthylisocyanat

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 5,0 g Phenylphosphin in 30 ccm abs. Benzol gelöst und mit 3,2 g Äthylisocyanat (1 Mol.-Gew.) versetzt. Zu dieser Lösung wurden vorsichtig 5,65 g Thionylchlorid (1,05 Mol.-Gew.), welches mit 10 ccm abs. Benzol verdünnt war, getropft. Die Reaktion verlief exotherm, wobei sich 1,5 g eines weissen Körpers (A) ausschieden, der als Äthylaminhydrochlorid identifiziert wurde (41 % d.Th.). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand fraktioniert, wobei eine charakteristisch riechende Flüssigkeit (B) überging, welche sich als Phenylphosphorsulfochlorid erwies. Ausbeute: 3,85 g (40,2 % d.Th.).

(A) Weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. F.: 93 - 96° (aus Aceton).

Gibt mit Natronlauge starken Amingeruch, mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff-Entwicklung.

(B) Charakteristisch riechende Flüssigkeit, Kp_{13}: 129° (170 - 180° Badtemp.). Hinsichtlich des Geruchs und des Verhaltens gegen Bleiacetatlösung und Aceton identisch mit dem Phenylphosphorsulfochlorid.

2.) Die Umsetzung von p-Tolylphosphin mit Thionylchlorid in Gegenwart von Äthylisocyanat

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 6,63 g p-Tolylphosphin in 60 ccm abs. Benzol gelöst und mit 3,8 g Äthylisocyanat (1 Mol.-Gew.) versetzt. In diese Lösung wurden vorsichtig 6,5 g Thionylchlorid (1,025 Mol.-Gew.), welche mit 10 ccm Benzol verdünnt waren, eingetropft. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde zwischen 50 und 60° gehalten. Nach dem Zufügen des Thionylchlorids wurde die Lösung 15 Minuten lang im leichten Sieden gehalten. Aus der Lösung hatten sich 2,2 g Äthylamin-hydrochlorid (50,5 % d.Th.) ausgeschieden. Die filtrierte Lösung ergab bei der Destillation 4,34 g p-Tolylphosphorsulfochlorid (36 % d.Th.), welches bei 146°/12 mm überging. Dieses war bereits von M i c h a e l i s (Lit. 28) auf einem anderen Wege erhalten worden. Die von mir ausgeführte Analyse lieferte folgenden Chlorwert:

$C_7H_7Cl_2SP$ (225,08) Ber.: Cl 31,51
Gef.: " 31,67

32,1 mg ergaben 41,1 mg AgCl

a) p-Tolyl-thiophosphonsäure-dimethylester

Etwa 3 g des erhaltenen p-Tolyl-thiophosphonsäuredichlorids wurden mit 35 ccm Methanol (puriss.) übergossen, das Methanol abdestilliert und der zurückbleibende

Ester fraktioniert. Er stellt eine farblose Flüssigkeit vor, die unter 12 mm Druck bei 155° siedet; D_{21}^{21}: 1,1595; $n_D^{18,5}$: 1,5480. Damit wird die Verbindung erstmals charakterisiert.

3.) Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden zu einer Lösung von 5,55 g Phenylphosphin in 50 ccm abs. Benzol 7,16 g Thionylanilin (1,02 Mol.-Gew.), welches mit 10 ccm abs. Benzol verdünnt war, zugetropft. In einer exothermen Reaktion wurde das zutropfende Thionylanilin so lange entfärbt, bis genau 1 Mol.-Gew. davon zugetropft war. Um eventuell auftretendes SO_2 zu registrieren, wurde über ein Chlorcalciumrohr eine Vorlage mit 50 ccm n/10 Jodlösung mit der Apparatur verbunden. Davon wurden 48,0 ccm mit n/10 Thiosulfatlösung wieder zurücktitriert.
Verbrauch n/10 Jodlösung: 2 ccm, entsprechend 6,4 mg SO_2

Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand mit 60 ccm abs. Äther extrahiert. Durch Erhitzen auf 160 - 180° bei 12 mm Druck wurden die letzten Reste vom Lösungsmittel entfernt. Beim Erkalten wurde die Schmelze fest und zersprang schliesslich zu spröden durchsichtigen Stücken, die mit dem Spatel leicht zu einem Kristallpulver zerdrückt werden konnten. F.: 78 - 81° (im geschlossenen Rohr).
Ausbeute: 12,5 g ohne Ätherextraktion
10,1 g nach "
Die Substanz ist in Benzol und Alkohol leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein, wobei Schwefelwasserstoff frei wird. Die Kristallisation aus irgend einem Lösungsmittel gelang nicht. Die Substanz, die als das Monoanilid der Thio-phenylphosphonsäure, $C_6H_5.P(S)(OH)(NH.C_6H_5)$, angesehen wird, wurde der Hydrolyse unterworfen und aus dem gebildeten Schwefelwasserstoff ihr Schwefelgehalt errechnet; das dabei gleichzeitig ent-

stehende Anilinsalz der Phenylphosphonsäure wurde isoliert.

Hydrolyse: 0,5 g der nach oben erhaltenen Substanz wurden so lange mit wasser auf dem wasserbad behandelt, als sich noch H_2S bildete. Dieser wurde mittels eines schwachen CO_2-Stromes in eine Vorlage, welche mit einer essigsauren Cadmiumacetatlösung beschickt war, übergeführt, als CdS gefällt und jodometrisch bestimmt.
Verbr. n/10 Jodlösung: 38,2 ccm; entspricht 65,1 mg H_2S

$C_{12}H_{12}ONSP$ (249,26) Ber.: S 12,86
Gef.: " 12,25 (als H_2S)

Die klare Hydrolysenlösung wurde eingedampft, wobei 0,4 g eines Stoffes erhalten wurden, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 210 - 212° schmolz und das Anilinsalz der Phenylphosphonsäure darstellte.

$C_6H_7O_3P \cdot C_6H_7N$ (251,22) Ber.: N 5,58
Gef.: " 5,52

26,4 mg ergaben 1,31 ccm N_2 bei 27° und 752 Torr.

4.) Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Sulfurylchlorid

In der unter 1.) a) beschriebenen Apparatur wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff durch einen getrockneten Kohlendioxyd-Strom und unter Fernhaltung von Feuchtigkeit zu einer Lösung von 5,7 g Phenylphosphin in 80 ccm abs. Äther eine Lösung von 7 g Sulfurylchlorid (1 Mol.-Gew.) in 10 ccm abs. Äther getropft. In exothermer Reaktion entwichen HCl und SO_2. Nach beendetem Zutropfen der Sulfurylchlorid-Lösung wurde einige Minuten im leichten Sieden gehalten. Beim Erkalten setzte sich eine in Äther unlösliche farblose Schicht zu Boden. Nach dem Abdestillieren des Äthers in einer Kohlensäure-Atmosphäre hinterblieb eine zähe klebrige Masse. Diese wurde unter 0,3 - 0,4 mm Druck unter Kohlensäure destilliert, wobei ein farbloses, widerlich riechendes Öl bei 117° (200° Badtemp.) über-

ging (1 g). Dieses (nicht ganz rein) scheint das bisher noch unbekannte Phenylphosphorsulfid, $C_6H_5.P{=}S$, zu sein.

C_6H_5SP (140,14) Ber.: C 51,45 H 3,57 S 22,85
Gef.: " 54,00 " 6,95 " 19,31

5,106 mg ergaben 10,105 mg CO_2 und 3,170 mg H_2O +)
13,622 mg " 19,150 mg $BaSO_4$ +)

Die Flüssigkeit mischt sich mit organischen Lösungsmitteln und ist unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Bleiacetatlösung tritt allmählich Dunkelfärbung infolge Bildung von PbS ein.

Der Destillationsrückstand stellt eine farblose glasige Masse dar, die sich mit dem Spatel leicht zerstossen lässt. Er besteht aus Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, das M i c h a e l i s und R o t h e (Lit. 29) zuerst erhalten haben. Der Destillationsrückstand ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, Dioxan und Methanol, schwer löslich in Cyclohexan und Äther. Mit Wasser liefert er je nach den Versuchsbedingungen Phenylphosphonsäure oder Pyro-phenylphosphonsäure.

Hydrolyse zu Phenylphosphonsäure:

0,3 g des glasigen Rückstandes wurden 2 Stunden lang mit Wasser in einem Erlenmeyer-Kölbchen gekocht (das verdampfende Wasser wurde immer wieder erneuert). Die wässrige klare Lösung zeigte saure Reaktion (p_H: etwa 2) und gab auf Zusatz von Bleiacetat-, Zinksulfat- und Sublimatlösung die farblosen Salze der Phenylphosphonsäure. Aus der weitgehend eingeengten Lösung kristallisierte Phenylphosphonsäure in Form farbloser Blättchen. F.: 158 - 160° (einmal aus Wasser umkristallisiert).

+) Ausgeführt vom Analysenlabor des Dr.Ing.A.Schöller, Kronach.

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein):

$C_6H_7O_3P$ (158,1) Ber.: 79,05
Gef.: 79,63

43,0 mg verbrauchten 5,4 ccm n/10 NaOH

Hydrolyse zu Pyro-phenylphosphonsäure

0,6 g des glasigen Rückstandes wurden in 7 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung blieb einige Tage an feuchter Luft stehen, wobei ab und zu mit dem Glasstab durchgerührt wurde. Die allmählich zunehmende Fällung wurde zuletzt abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Das Pulver schmolz bei 71 - 77° und ergab nach dem Umkristallisieren aus Wasser Nädelchen vom Schmelzpunkt 79,5 - 80°, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich waren. Die Kristalle stellten die bisher unbekannte Pyro-phenylphosphonsäure vor, die nachstehend (s.unten) näher beschrieben wird.

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein):

$C_{12}H_{12}O_5P_2$ (298,18) Ber.: 149,09
Gef.: 150,28

5.) Die Pyro-phenylphosphonsäure, $C_6H_5.\overset{O}{\underset{OH}{P}} - O - \overset{O}{\underset{HO}{P}}.C_6H_5$.

a) Darstellung aus Phosphinobenzol

Eine Lösung von 1,85 g Phosphinobenzol in 12 ccm Chlorbenzol wurde mit 0,5 ccm Wasser überschichtet, gut durchgeschüttelt und einige Zeit lang sich selbst überlassen. Im Verlaufe von 45 Minuten entstand ein Kristallbrei, welcher abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurde (F.: 73 - 77). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Pyro-phenylphosphonsäure bei 79,5 - 80°. Ausbeute: 1,3 g (66 % d.Th.).

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein):

$C_{12}H_{12}O_5P_2$ (298,18) Ber.: 149,09
Gef.: 149,70

31,0 mg verbrauchten 2,07 ccm n/10 NaOH

Die von mir ausgeführte Phosphorbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

$C_{12}H_{12}O_5P_2$ (298,18) Ber.: P 20,78
Gef.: " 20,55

31,7 mg ergaben 23,4 mg $Mg_2P_2O_7$

b) Darstellung aus Phenylphosphonsäure-dichlorid

Das verwendete Phenylphosphonsäure-dichlorid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von M i c h a e l i s (Lit. 30) folgendermassen dargestellt: Phenyldichlorphosphin wurde im Ölbade auf 170 - 190° erhitzt und 7 Stunden lang trockener Sauerstoff eingeleitet. Kp_{12}: 130°.

Eine Lösung von 5,5 g Phenylphosphonsäure-dichlorid in 35 ccm Äther wurde mit 0,76 ccm Wasser (1,5 Mol.-Gew.) versetzt und kräftig geschüttelt, während von Zeit zu Zeit mit fliessendem Wasser gekühlt wurde. Nach dem Abdekantieren des Äthers wurde die hinterbliebene Masse im Vakuum über Ätznatron vom anhaftenden HCl befreit. Durch Umkristallisieren aus Wasser (zweckmässig in kleinen Portionen) wurden Kristallnädelchen erhalten, die bei 79,5 - 80° schmolzen und mit den aus Phosphinobenzol erhaltenen identisch waren. Die Ausbeute hängt in der Hauptsache von der Art des Umkristallisierens ab. Maximal wurden 55 % d.Th. reine Substanz erhalten.

Die Pyro-phenylphosphonsäure konnte auch direkt durch die Umsetzung von Phenylphosphonsäure-dichlorid mit einem grösseren Überschuss von wasser (etwa 2 g $C_6H_5.P(O)Cl_2$ auf 8 g H_2O) bei sehr vorsichtiger Arbeitsweise gewonnen werden. Die Ausbeute war für die präparative Darstellung der Substanz jedoch unbefriedigend.

c) Hydrolyse der Pyro-phenylphosphonsäure

100 mg Pyro-phenylphosphonsäure wurden mit 2 ccm Wasser in ein Röhrchen eingeschmolzen und 4 Stunden lang im siedenden Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde die wässrige Lösung weitgehend eingeengt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Dieser erwies sich als reine Phenylphosphonsäure (F.: 159-160°).

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein):

$C_6H_7O_3P$ (158,1) Ber.: 79,05
Gef.: 79,52

22,9 mg verbrauchten 2,88 ccm n/10 NaOH.

B. Primäre Arylarsine und ihre Umwandlungsprodukte

1.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid

In der auf Seite 24 beschriebenen Apparatur wurden (bei sorgfältigem Luftausschluss durch einen trockenen Stickstoffstrom) 8 g Phenylarsin in 50 ccm abs. Benzol gelöst und tropfenweise mit 7,2 g Thionylchlorid (1,17 Mol.-Gew.), die mit 10 ccm abs. Benzol verdünnt waren, versetzt. Die ersten Tropfen des Thionylchlorids bewirkten eine schwache Trübung, starke Erwärmung und lebhafte Gasentwicklung. Die entweichenden Gase (HCl, SO_2, H_2S) wurden in zwei hintereinandergeschalteten Absorptionsgefässen, die mit 2n Natronlauge gefüllt und über ein Chlorcalciumrohr mit der Apparatur verbunden waren, aufgefangen. Die Reaktionslösung färbte sich schwach zitronengelb. Die Trübung wurde durch weiteres Zutropfen des Thionylchlorids nicht stärker. Die Gasentwicklung nahm gegen Ende des Zutropfens ab, verschwand jedoch nicht vollständig.

Nachdem das gesamte Thionylchlorid zugetropft war, wurde noch eine halbe Stunde in leichtem Sieden gehalten. Dabei trat nochmals eine merkliche Gasentwicklung auf. Die anfängliche Trübung der Lösung verschwand hiebei. Eine sehr schwache gelbe Färbung blieb bestehen. Das Benzol wurde abdestilliert und der klare flüssige Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Es gingen bei 126°/18,5 mm 6,1 g einer farblosen Flüssigkeit über, die bereits in grosser Verdünnung auf der Haut lostartige Wirkung zeigte. Der Brechungsindex und der Chlorgehalt der Verbindung stimmen mit den entsprechenden Werten des Phenyldichlorarsins befriedigend überein.

Erhaltene Flüssigkeit: n_D^{18}: 1,6315

Phenyldichlorarsin: n_D^{24}: 1,6353 (Lit. 31)

$C_6H_5Cl_2As$ (222,92) Ber.: Cl 31,81
Gef.: " 31,39

25,76 mg ergaben 32,58 mg AgCl +)

Im Destillationskölbchen waren noch ca. 4 ccm einer bräunlichen Flüssigkeit zurückgeblieben, welche beim Erkalten teilweise erstarrte. Es wurden nun, mit der Absicht einer selektiven Lösung, 50 ccm Äther hinzugefügt. Dieser bewirkte jedoch nur die Ausbildung zweier flüssiger Schichten. Durch den Zusatz von 30 ccm Aceton fiel, auf Kosten der unteren Schicht, eine weisse Substanz kristallin aus. Die ausgefallene Kristallmasse wurde nach einiger Zeit abgesaugt, die Mutterlauge durch Eindunsten im Vakuum aufgearbeitet. Ausbeute an kristallisierter Substanz: 4,5 g. Sie erwies sich als Phenylarsensulfid. Die Substanz wurde durch zweimaliges Umkristallisieren

---

+) Ausgeführt vom Laborat. f. analyt. Chemie, Berlin-Steglitz.

aus Aceton vollkommen rein erhalten. Sie bildet farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 175 - 176°, die sich in Chloroform, Benzol und Dioxan leicht lösen, schwer in Methanol, Cyclohexan, Äther und Petroläther; unlöslich in Wasser. Über den Schmelzpunkt des Phenylarsensulfids gehen die Angaben in der Literatur zum Teil weit auseinander. So gibt S c h u l t e (Lit. 22) einen Schmelzpunkt der Verbindung von 152° an. K r e t o w und B e r l i n (Lit. 23) fanden ebenfalls den Schmelzpunkt bei 152°. B l i c k e und S m i t h (Lit. 32) gaben einen Schmelzpunkt von 174 - 176° an. In einer späteren Veröffentlichung (Lit. 24) beschreibt B l i c k e in Gemeinschaft mit P o w e r s einen anderen Weg für die Darstellung des Phenylarsensulfids, wobei er jedoch nun einen Schmelzpunkt von 161 - 163° angibt. B l i c k e bemerkte in dieser Veröffentlichung, dass er den früher gefundenen Schmelzpunkt von 174 - 176°, auch bei der Wiederholung seiner früheren Versuche, nicht mehr erhalten könne; statt dessen fand er ihn nun bei 162 - 164°.

C_6H_5SAs (184,07) Ber.: C 39,16 H 2,74 S 17,42 As 40,70
Gef.: " 39,25 " 2,80 " 17,60 " 40,63

19,81 mg ergaben 28,49 mg CO_2 und 4,96 mg H_2O +)
14,75 mg " 28,00 mg $BaSO_4$ +)
21,85 mg verbrauchten 1,60 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung +)

Molekulargewichtsbestimmungen:

$(C_6H_5SAs)_4$ Ber.: 736,28
Gef.: 726 (nach R a s t)
" : 730 (nach R a s t)
" : 744,6 (ebulliosk. nach R i e c h e)

7,85 mg Subst.; 96,1 mg Campher; Δt: 4,5 ± 0,1
12,75 mg " ; 133,35 mg " ; Δt: 5,25 ± 0,1
30,1 mg " ; 4 ccm Benzol (20°); Δt: 0,0305 ± 0,0005.

+) Ausgeführt vom Laborat. f. analyt. Chemie, Berlin-Steglitz.

Danach ist das Phenylarsensulfid tetramer.
K r e t o w und B e r l i n (Lit. 23) fanden ein Molekulargewicht des Phenylarsensulfids von 559 (trimer), während B l i c k e und S m i t h (Lit. 32) ein solches von 738 - 743 (tetramer) ermittelten.

Das abdestillierte Benzol war frei von Thionylchlorid.

Der Inhalt der beiden Absorptionsgefässe wurde vereinigt und auf 400 ccm aufgefüllt. Die qualitative Analyse zeigte das Vorliegen von S^{--}, SO_3^{--} und Cl^- -Ionen an, deren Menge hierauf quantitativ bestimmt wurde:

5 ccm dieser Lösung wurden in essigsaure Cadmiumacetatlösung einpipettiert. Das Cadmiumsulfid wurde abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen.

a) Das Cadmiumsulfid wurde in Wasser suspendiert und mit n/10 Jodlösung titriert. Verbrauch: 2,05 ccm.

b) Das Filtrat wurde mit n/10 Jodlösung titriert. Verbrauch: 2,95 ccm.

c) Das mit Jodlösung austitrierte Filtrat wurde salpetersauer gemacht und mit 19,9 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung versetzt, wobei AgJ und AgCl zusammen ausfielen. Der Überschuss von $AgNO_3$ wurde mit 3,2 ccm n/10 Kaliumrhodanidlösung zurücktitriert. Also waren zur Titration der J^- und Cl^- -Ionen 16,7 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung verbraucht worden. 2,95 ccm der vorher verwendeten Jodlösung, denen so viel Sulfit zugesetzt worden war, als zur Reduktion des Jodes gerade nötig war, wurden auf dieselbe Weise titriert. Verbrauch an n/10 $AgNO_3$-Lösung: 8,95 ccm, die dem Gehalt an J^--Ionen entsprechen. Hieraus errechnet sich der Verbrauch von n/10 $AgNO_3$-Lösung für HCl:
16,7 ccm - 8,95 ccm = 7,75 ccm.

Gefunden: 279 mg H_2S; 755 mg SO_2; 2263 mg HCl.

Bilanz:

eingesetzt:		gefunden	
8 g $C_6H_5AsH_2$:	3,89 g As	6,1 g $C_6H_5AsCl_2$:	2,05 g As
		4,5 g C_6H_5AsS:	1,83 g As
		zusammen	3,88 g As
7,2 g $SOCl_2$:	4,29 g Cl	6,1 g $C_6H_5AsCl_2$:	1,94 g Cl
		2,263 g HCl:	2,20 g Cl
		zusammen	4,14 g Cl
8 g $C_6H_5AsH_2$:	0,104 g H	2,263 g HCl:	0,0621 g H
		0,279 g H_2S:	0,0164 g H
		zusammen	0,0785 g H
7,2 g $SOCl_2$:	1,93 g S	4,5 g C_6H_5AsS:	0,783 g S
		0,279 g H_2S:	0,263 g S
		0,755 g SO_2:	0,378 g S
		zusammen	1,424 g S
7,2 g $SOCl_2$:	0,965 g O	0,755 g SO_2:	0,378 g O
8 g $C_6H_5AsH_2$:	4,00 g C_6H_5-	6,1 g $C_6H_5AsCl_2$:	2,11 g C_6H_5-
		4,5 g C_6H_5AsS:	1,88 g C_6H_5-
		zusammen	3,99 g C_6H_5-

Die Unstimmigkeiten beim Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff lassen sich durch die Annahme erklären, dass ein Teil Wasser durch den trockenen Stickstoffstrom mitgenommen wurde und ein Anteil SO_2 mit H_2S unter Bildung von Schwefel reagiert hat (in der Vorlage hatte sich etwas S abgeschieden).

2.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylanilin

In der auf Seite 24 beschriebenen Apparatur (Kolbchengrösse: 50 ccm) wurden 5 g Phenylarsin in 10 ccm reinstem Methanol unter sorgfältigem Ausschluss von Luftsauerstoff durch einen getrockneten Stickstoffstrom, gelöst. 5 g Thionylanilin (1,11 Mol.-Gew.), die mit 5 ccm Methanol verdünnt waren, wurden allmählich zugetropft, nachdem die methanolische Phenylarsinlösung auf mindestens 50° erwärmt worden war. (In der Kälte kommt die Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylanilin zunächst schwer in Gang, wodurch man verleitet wird, eine zu grosse Portion des Thionylanilins hinzuzufügen. Dies kann zu einem unerwünschten allzu stürmischen Verlauf der Reaktion führen.) In einer Vorlage, die mit 2n Natronlauge gefüllt war und über ein Chlorcalciumrohr mit der Apparatur in Verbindung stand, wurde das bei der Reaktion entweichende Gas (SO_2) aufgefangen. Das zutropfende Thionylanilin wurde in exothermer Reaktion entfärbt und bewirkte eine Entmischung der Reaktionslösung. Nachdem die gesamte Menge des Thionylanilins zugetropft war, wurde noch eine halbe Stunde im leichten Sieden gehalten, wobei der Stickstoffstrom etwas verstärkt wurde (um das schwere SO_2 möglichst quantitativ in die Vorlage überzuführen). Die untere Schicht nahm dabei feste Konsistenz an. Nun wurde erkalten gelassen, wobei sich aus dem Methanol eine geringe Menge weisser Kristalle abschied. Die gesamte feste Masse, die zum Teil durch das anhaftende überschüssige Thionylanilin etwas gelb gefärbt war, wurde nun aus Aceton umkristallisiert, wobei farblose Nädelchen entstanden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton lag der Schmelzpunkt bei 175 - 176° und konnte durch Wiederholung der Umkristallisation nicht mehr verändert werden. Durch das Aufarbeiten der Mutterlauge erhöhte sich die Ausbeute der nadelförmig kristallisierenden Substanz auf 3,6 g. Die Substanz erwies sich als Phenylarsensulfid und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit jenen Kristallen, die aus der Einwirkung von Thionyl-

chlorid auf Phenylarsin hervorgegangen waren. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Neben dem Phenylarsensulfid wurde beim Aufarbeiten der Mutterlaugen auch ein amorpher Körper erhalten, der schwefelfrei war und bei 140 - 143° schmolz. Er liess sich in Natronlauge lösen und aus dieser Lösung mit Säure wieder ausfällen. Diese Befunde stimmen mit den Eigenschaften des Phenylarsenoxyds überein. Die nach dem Abtrennen des Reaktionsproduktes erhaltene methanolische Lösung wurde unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit weitgehend eingeengt und mit Äther versetzt, um den Rest von noch gelöstem Phenylarsensulfid und Phenylarsenoxyd auszufällen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers und des restlichen Methanols konnten 2,8 g Anilin durch Destillation erhalten werden (Kp: 85°/20 mm).

Der Inhalt der Vorlage wurde auf 250 ccm aufgefüllt und mit n/10 Jodlösung titriert.

5 ccm obiger Lösung verbrauchten 4,2 ccm n/10 Jodlösung.

Gehalt an SO_2: 672 mg.

Über die Auswertung der Ergebnisse siehe Seite 19 .

3.) Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Thionylanilin

In der auf Seite 24 beschriebenen Apparatur (Kölbchengrösse: 50 ccm) wurden 5,9 g p-Tolylarsin in 15 ccm reinstem Methanol unter Ausschluss von Luftsauerstoff durch einen trockenen Stickstoffstrom gelöst. 5 g Thionylanilin (1,02 Mol.-Gew.), die mit 7,5 ccm Methanol verdünnt waren, wurden allmählich zugetropft, nachdem die methanolische Tolylarsinlösung zum Sieden erhitzt worden war. Dabei trat Entfärbung, Entmischung und Gasentwicklung auf. Das entweichende Gas wurde in einer Vorlage mit 2n Natronlauge, die über ein Chlorcalciumrohr mit der Apparatur verbunden war, aufgefangen. Nachdem das gesamte Thionylanilin zugefügt war, wurde noch 45 Minuten bei gelindem

Sieden ein etwas stärkerer Stickstoffstrom durchgeleitet, um das gebildete SO_2 möglichst quantitativ in die Vorlage überzuführen.

Es hatten sich zwei Schichten gebildet, von denen die untere honigartige Konsistenz aufwies, während die überstehende methanolische Lösung leicht beweglich geblieben war. Die methanolische Lösung wurde dekantiert, der Rückstand mit 20 ccm Methanol ausgekocht und wiederum dekantiert. Der nunmehr hinterbliebene Rückstand wurde in 50 ccm siedendem Cyclohexan gelöst und der Kristallisation überlassen. Alle 24 Stunden wurde die entstandene Fällung abfiltriert und dadurch folgende Fraktionen erhalten:

I. 2,9 g Kristalle F.: 145 - 160° (hauptsächl. $CH_3.C_6H_4.AsS$)

II. 2,2 g Krusten F.: 160 - 180° mit Kristallen durchsetzt F.: 146 - 163° (Gemisch von $CH_3.C_6H_4.AsO$ und $CH_3.C_6H_4.AsS$)

III. 0,6 g Krusten F.: 160 - 183° ohne nennenswerte Mengen von Kristallen (hauptsächl. $CH_3.C_6H_4.AsO$)

Aus der dekantierten methanolischen Lösung waren im Verlaufe von 48 Stunden 0,5 g weisse Kristalle ausgefallen (p-Tolylarsensulfid). F.: 154 - 159°.
Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation der einzelnen Fraktionen (aus Cyclohexan) konnte eine Aufteilung des Gemisches in zwei Stoffe bewirkt werden:

A. p-Tolylarsensulfid
4,2 g farblose Kristalle, F.: 159 - 160°, in denen C, H, As, S nachgewiesen wurde; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Dioxan, schwer löslich in Aceton, kaltem Cyclohexan, Alkohol, Äther und Petroläther; unlöslich in Wasser. In Natronlauge löslich unter Hydrolyse des Schwefels, beim Ansäuern weisse Fällung und intensiver Schwefelwasserstoffgeruch. (Nach M i c h a e l i s (Lit. 25) sollte die Verbindung bei 146° schmelzen.)

Molekulargewichtsbestimmungen:

$(C_7H_7SAs)_3$ Ber.: 594,3
Gef.: 579,6 (nach Rast)
" : 583,4 (nach Rast)
" : 587,7 (nach Rast)

10,90 mg Subst.; 103,75 mg Campher; Δt: 7,25° ± 0,1
15,60 mg " ; 138,00 mg " ; Δt: 7,75° ± 0,1
10,80 mg " ; 147,00 mg " ; Δt: 5,00° ± 0,1

B. p-Tolylarsenoxyd
1,6 g weisse amorphe Substanz, F.: 182 - 185°, in der C, H, As nachgewiesen wurde; löslich in Natronlauge, mit Säure wieder fällbar.

Aus dem dekantierten Methanol wurden durch Fraktionierung 3,1 g Anilin erhalten (Kp: 85°/20 mm). Als Destillationsrückstand blieben 0,5 g einer weissen Substanz, die in der Hauptsache p-Tolylarsenoxyd darstellte.

Der Inhalt der Vorlage wurde auf 250 ccm verdünnt. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten 4,4 ccm n/10 Jodlösung. Daraus ergibt sich ein Gehalt von SO_2 in der Vorlage von 704 mg. In der austitrierten Lösung wurde das bei der Titration entstandene Sulfat qualitativ nachgewiesen.

4.) Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsendimagnesiumbromid

In einem dreifach tubulierten Kolben von 250 ccm Inhalt, der mit einem hermetisch schliessenden Rührer ("KPG-Rührer"), Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen war, wurde eine Grignardlösung hergestellt aus 21,8 g Äthylbromid und 4,8 g Magnesium in 150 ccm Äther. Unter Durchleiten von gut getrocknetem Stickstoff wurden 14,0 g Phenylarsin, die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt waren, unter Rühren

vorsichtig hinzugetropft. Dabei bildeten sich zwei flüssige Schichten aus.

Zu dieser in Anlehnung an die Angaben von J o b und R e i c h (Lit. 33) so erhaltenen Mischung von Phenylarsen-dimagnesiumbromid und Äther wurden unter kräftigem Rühren allmählich 10,8 g Thionylchlorid getropft (bei guter Kühlung mit Eiswasser). Es erfolgte eine äusserst heftige Reaktion mit grosser Wärmetönung, wobei sich eine weisse Masse ausschied. Zum Schluss wies der Kolbeninhalt breiige Konsistenz auf und war teils rein weiss, teils grüngelb gefärbt. Der Äther wurde so gut wie möglich abdekantiert, der Rest im Vakuum entfernt. Es erfolgte nun dreimalige Extraktion mit je 100 ccm Benzol in der Siedehitze. Aus den mit dem doppelten Volumen Methanol versetzten Benzolextrakten kristallisierten nach einiger Zeit feine verfilzte Nädelchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton bei 175 - 176° schmolzen. Sie waren identisch mit jenen Kristallen, die durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsin und jenen, die durch die Umsetzung von Phenylarsin und Thionylanilin entstanden waren; stellten also ebenso Phenylarsensulfid dar. Durch Aufarbeiten der Mutterlaugen konnten insgesamt 7,2 g Phenylarsensulfid erhalten werden. Im dekantierten Äther war lediglich etwas Magnesiumsalz enthalten.

Der Mischschmelzpunkt des auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Phenylarsensulfids zeigte keine Depression.

5.) Die Reaktion zwischen Phenylarsin und Sulfurylchlorid

a) Umsetzung mit 1 Mol Sulfurylchlorid

In der auf Seite 24 beschriebenen Apparatur wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff durch einen trockenen Kohlendioxyd-Strom zu einer Lösung von 17,2 g Phenylarsin in 200 ccm abs. Benzol langsam 15,1 g Sulfurylchlorid (1,0 Mol.-Gew.) getropft. Die benzolische Lösung färbte sich sofort zitronengelb und trübte sich, woraus eine

Abscheidung von Kristallnadeln (Arsenobenzol) entstand. Es wurden die Gase HCl und SO_2 frei. Die Kristalle wurden in einer Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt, die Lösung unter Ausschluss von Luftsauerstoff eingeengt und die Kristallisationen vereinigt. Ausbeute: 10,25 g (60,3 % d.Th.). Das zweimal aus Benzol unter Luftausschluss umkristallisierte Produkt bildete farblose Nadeln und schmolz bei 205 - 207°.

Die von mir ausgeführte Arsen-Bestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

$C_{12}H_{10}As_2$ (304,02) Ber.: As 49,31
Gef.: " 49,98

29,6 mg verbrauchten 3,95 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung.

b) Umsetzung mit 2 Mol Sulfurylchlorid

Unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden zu einer Lösung von 13,5 g Phenylarsin in 200 ccm abs. Benzol langsam 24 g Sulfurylchlorid (2,03 Mol.-Gew.) getropft. In einer exothermen Reaktion unter heftiger Entwicklung von HCl und SO_2 schied sich zunächst ein kristalliner Körper ab, der durch die zweite Hälfte des Sulfurylchlorids wieder vollkommen aufgelöst wurde. Die zitronengelbe Färbung der Lösung, die sich bereits nach den ersten Tropfen Sulfurylchlorid bildete, war nach beendetem Umsatz wieder verschwunden. Die nun klare und farblose Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei bei 120 - 121°/12 mm eine farblose halogenhaltige Flüssigkeit überging, welche sich als Phenyldichlorarsin erwies. Ausbeute: 17,75 g (90,8 % d.Th.); n_D^{19}: 1,6320.

c) Umsetzung von Arsenobenzol mit Sulfurylchlorid

Unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden zu einer Suspension von 7,0 g Arsenobenzol in 150 ccm abs. Benzol 6,5 g Sulfurylchlorid (2,09 Mol.-Gew.) gefügt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde

schwach erwärmt und zuletzt 20 Minuten im leichten Sieden gehalten. Aus der klaren farblosen Lösung wurden durch Destillation 8,8 g Phenyldichlorarsin, Kp_{13}: 121 - 123°, erhalten (85 % d.Th.).

6.) Die Reaktion zwischen p-Tolylarsin und Sulfurylchlorid

a) Umsetzung mit 1 Mol Sulfurylchlorid

Zu einer Lösung von 12 g p-Tolylarsin in 70 ccm abs. Benzol wurde allmählich eine Lösung von 9,65 g Sulfurylchlorid (1,0 Mol.-Gew.) in 15 ccm Benzol unter Fernhaltung von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit eingetropft. Der ausgefallene kristalline Körper (Arsenotoluol) wurde unter einer Kohlendioxyd-Atmosphäre abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert; F.: 195 - 205° (im geschlossenen Rohr unter CO_2).

b) Umsetzung mit 2 Mol Sulfurylchlorid

Unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden zu einer Lösung von 11 g p-Tolylarsin in 175 ccm abs. Benzol langsam 18 g Sulfurylchlorid (2,04 Mol.-Gew.) getropft. Dabei trat zunächst Gelbfärbung und Abscheidung eines farblosen kristallinen Körpers ein, der später wieder in Lösung ging. Zuletzt verschwand auch die Gelbfärbung wieder. Bei der Reaktion wurden die Gase HCl und SO_2 frei. Nach beendetem Zufügen des Sulfurylchlorids wurde die Lösung 15 Minuten lang im leichten Sieden gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ergab der Rückstand durch Destillation 15,0 g p-Tolyldichlorarsin (96,7 % d.Th.). $Kp_{12,5}$: 138,5 - 139°, F.: 39,5 - 40°.

7.) Chemisches Verhalten des Phenylarsensulfids

a) Verhalten gegen Salzsäure

Eine Suspension von 0,5 g Phenylarsensulfid in 50 ccm Salzsäure (D: 1,19) wurde unter Ausschluss von Luftsauerstoff eine halbe Stunde im Sieden gehalten. Zur Absorption des eventuell auftretenden Schwefelwasserstoffes war an das Kühlerende eine Vorlage mit 2n Natronlauge angeschlossen. Nach 15 Minuten waren die Kristalle des Phenylarsensulfids vollkommen verschwunden. Statt dessen schwammen auf der Oberfläche der Flüssigkeit einige ölige Tröpfchen (Phenyldichlorarsin), die nach dem Unterbrechen des Kochens nach unten sanken.

Die vorgelegte Natronlauge enthielt beachtliche Mengen von Sulfid. Die Prüfung mit Nitroprussidnatrium, Bleiacetat- und Cadmiumacetatlösung verlief positiv. Beim Ansäuern der Lösung entwickelte sich ein intensiver Schwefelwasserstoffgeruch.

b) Verhalten gegen Chlorwasserstoff

In einem Kölbchen von 100 ccm Inhalt, das mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden 0,31 g Phenylarsensulfid in 60 ccm abs. Benzol gelöst. Durch die siedende Lösung wurde ein trockener Strom von Chlorwasserstoff (3 Blasen pro Sekunde) geleitet. Zum Abfangen des gebildeten Schwefelwasserstoffes wurde an die Apparatur eine Vorlage angeschlossen, die mit einer stark salzsauren Lösung von arseniger Säure beschickt war. Bald konnte darin eine Ausscheidung von Arsensulfid festgestellt werden, die sich laufend vermehrte. Eine Kontrolle für die Vollständigkeit der Bindung des Schwefelwasserstoffes durch den Inhalt der Vorlage bildete eine zweite gleichartige Vorlage. Trotzdem die Menge des Arsensulfids noch zunahm, wurde die Operation nach 45 Minuten unterbrochen, da ja bereits feststand, dass sich eine Spaltung in Schwefelwasserstoff und Phenyldichlorarsin vollzieht. Interessant

und wichtig für die Aufklärung des Verlaufes der Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid war nun, mit welcher Geschwindigkeit die Spaltung von Phenylarsensulfid durch Chlorwasserstoff erfolgt (vgl. Seite 17).
Nach dem Abdestillieren des Benzols (zum Schluss im Vakuum) hinterblieb ein flüssiger Rückstand, aus dem allmählich Phenylarsensulfid auskristallisierte. Durch Zufügen von einigen ccm Aceton, dann etwas Methanol wurde die Kristallisation des unverändert gebliebenen Phenylarsensulfids vervollständigt. Nach dem Absaugen und Trocknen betrug dessen Menge 0,19 g, F.: 163 - 166° (ohne weitere Reinigung).

Das Arsensulfid in der Vorlage wurde abfiltriert und mit 2n Natronlauge und Perhydrol einige Minuten lang gekocht, um den Schwefel als Sulfat bestimmen zu können: 0,107 mg $BaSO_4$, entspricht 15,6 mg H_2S.

Demnach wurden 27,2 % des eingesetzten Phenylarsensulfids umgesetzt.

c) Verhalten gegen Natronlauge

Etwa 100 mg Phenylarsensulfid wurden mit einigen ccm 2n Natronlauge übergossen. Dabei trat keine Lösung ein. Nachdem die Suspension leicht erwärmt worden war (auf ca. 50°) gingen die Kristalle in Lösung. Die sofortige Prüfung auf Sulfid mittels Nitroprussidnatrium verlief stark positiv. Die Lösung wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit 1n Schwefelsäure neutralisiert. Etwa beim Neutralpunkt fiel eine weisse Substanz aus, die schwefelfrei war und sich in Natronlauge löste, während sie in Wasser schwer löslich war. Diese stellte Phenylarsenoxyd dar. Beim schwachen Ansäuern der Lösung entstand ein starker Schwefelwasserstoffgeruch.

Das beschriebene Verhalten des Phenylarsensulfids gegen Natronlauge konnte auch beim p-Tolylarsensulfid gefunden werden. Es eignet sich zum Nachweis der Arylarsensulfide:

Man löst einige Kristalle von Arylarsensulfid unter Erwärmen in 2n Natronlauge und wirft ein Kriställchen Nitroprussidnatrium in die Lösung. Es entsteht sofort eine intensive Violettfärbung.

d) Verhalten gegen Hydroperoxyd

Zu der siedenden Lösung von 1 g Phenylarsensulfid in 150 ccm Aceton wurden 5 ccm Perhydrol (35 %ig) getropft, wodurch eine schwache Trübung der Lösung entstand. Nach 5 Minuten wurde heiss filtriert und das Filtrat an einem ruhigen Ort der Kristallisation überlassen. Nach 48 Stunden lag ein gelbes Kristallgeäst auf dem Boden des Gefässes, das abgetrennt und getrocknet wurde. Die Kristalle zeigten den Schmelzpunkt von 119 - 121° (die Schmelze war nicht vollkommen klar), brannten mit blauer Farbe unter starker SO_2-Entwicklung und erwiesen sich als rhombischer Schwefel. Ausbeute: 150 mg. Die Acetonlösung wurde bis auf einige ccm eingeengt, woraus (vorwiegend Wasser aus dem Perhydrol) nach kurzem Stehen farblose Prismen vom Schmelzpunkt 155 - 157° kristallisierten. Diese liessen sich aus wenig Wasser leicht umkristallisieren und schmolzen dann bei 157 - 158°. Die wässrige Lösung reagierte sauer. Die Kristalle waren in Alkohol und Natronlauge leicht löslich und stellten Phenylarsonsäure, $C_6H_5.AsO_3H_2$, dar.

Messwerte und Berechnung zum UV-Spektrum des Tris-(thiophosphinobenzols)

$c=1,0.10^{-5}$ Mol.l^{-1}, d=1cm.				$c=1,0.10^{-4}$ Mol.l^{-1}, d=1cm.			
mμ	$\lg\frac{I_o}{I}$	$\lg\lg\frac{I_o}{I}$	lgk	mμ	$\lg\frac{I_o}{I}$	$\lg\lg\frac{I_o}{I}$	lgk
400	0,001			400	-0,003		
350	0,002			350	-0,003		
340	0,002			340	-0,003		
330	0,002			330	0,001		
320	0,002			320	0,003		
310	0,0025	0,398-3	2,398	310	0,006	0,778-3	1,778
300	0,0035	0,544-3	2,544	300	0,011	0,041-2	2,041
290	0,0055	0,740-3	2,740	295	0,018	0,255-2	2,255
285	0,011	0,041-2	3,041	290	0,033	0,519-2	2,519
280	0,0325	0,512-2	3,512	285	0,104	0,017-1	3,017
275	0,040	0,602-2	3,602	280	0,319	0,504-1	3,504
270	0,055	0,740-2	3,740	275	0,398	0,600-1	3,600
265	0,066	0,819-2	3,819	270	0,551	0,741-1	3,741
260	0,088	0,944-2	3,944	265	0,659	0,819-1	3,819
258	0,100	0,000-1	4,000	260	0,870	0,940-1	3,940
256	0,112	0,049-1	4,049	255	1,177	0,071	4,071
254	0,125	0,097-1	4,097	250	1,49	0,173	4,173
252	0,1 8	0,140-1	4,140	245	1,67	0,223	4,223
250	0,150	0,176-1	4,176	240	1,79	0,253	4,253
248	0,160	0,204-1	4,204	235	1,76	0,246	4,246
246	0,170	0,230-1	4,230	230	2,18	0,338	4,338
244	0,176	0,246-1	4,246	225	∞	--	--
242	0,179	0,253-1	4,253				
240	0,181	0,258-1	4,258				
238	0,181	0,258-1	4,258				
236	0,179	0,253-1	4,253				
234	0,179	0,253-1	4,253				
232	0,180	0,255-1	4,255				
230	0,188	0,274-1	4,274				
228	0,201	0,303-1	4,303				
226	0,222	0,346-1	4,346				
224	0,240	0,380-1	4,380				
222	0,248	0,394-1	4,394				
220	0,2505	0,398-1	4,398				

IV. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid wurde auf ihren Verlauf untersucht. Sie liefert ein Stoffgemisch, aus dem sich neben dem bereits bekannten, eine Flüssigkeit darstellenden Phenylphosphorsulfochlorid, $C_6H_5.P(S)Cl_2$, (Ausbeute etwa 15 %), eine neue, schön kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $(C_6H_5.P\overset{S}{O})_3$ abtrennen liess (Ausbeute etwa 30 %). Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der Schwefel als auch der Sauerstoff dieser Substanz in direkter Bindung zum Phosphor steht. Wahrscheinlich liegt in ihr ein neuartiges heterocyclisches Ringsystem vor, das aus drei Phosphoratomen und drei Schwefelatomen oder drei Sauerstoffatomen besteht. Als Hauptprodukt der Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylchlorid (etwa 55 %) ist ein Gemisch von verschiedenen Polymeren des Thiophosphinobenzols anzusehen.

2. Die Reaktion zwischen Phenylphosphin und Thionylanilin wurde untersucht. Danach ist diese als eine Anlagerungsreaktion aufzufassen, wobei sich aber das primäre Additionsprodukt unter Umlagerung zu dem bisher unbekannten Monoanilid der Thio-phenylphosphonsäure, $C_6H_5.P(S)(OH)(NH.C_6H_5)$, stabilisiert, dessen Konstitution durch Hydrolysenversuche ermittelt wurde.

3. Phenylphosphin wurde mit Sulfurylchlorid umgesetzt. Als Reaktionsprodukt wurde neben dem bereits bekannten Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, eine im Hochvakuum destillierbare farblose ölige Substanz isoliert, die wahrscheinlich das noch unbekannte Phenylphosphorsulfid, $C_6H_5.PS$, vorstellt.

4. Zum ersten Male wurde eine Pyro-Säure von der allgemeinen Zusammensetzung Ar.P(O)(OH)-O-(OH)(O)P.Ar hergestellt und charakterisiert. Die Pyro-phenylphosphonsäure, die von der Phenylphosphonsäure sich ableitende Pyro-Säure,

wurde in Form schöner Kristalle rein erhalten. Es werden zwei Methoden für ihre Darstellung angegeben.

5. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsin wurden erhalten: Phenylarsensulfid, $C_6H_5.AsS$, Phenyldichlorarsin, $C_6H_5.AsCl_2$, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Die nähere Untersuchung der Reaktion führte zu einer befriedigenden Deutung ihres Verlaufes.

6. Die Umsetzung von Phenylarsin mit Thionylanilin ergab Phenylarsensulfid und Phenylarsenoxyd neben Anilin und Schwefeldioxyd. Der Verlauf dieser Reaktion erhärtete die Annahmen, die zur Deutung der Reaktion zwischen Phenylarsin und Thionylchlorid gemacht wurden.

7. Durch die Einwirkung von Thionylanilin auf p-Tolylarsin wurde das p-Tolylarsensulfid hergestellt. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt des p-Tolylarsensulfids wurde berichtigt.

8. Durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylarsendimagnesiumbromid entsteht Phenylarsensulfid.

9. Für das Phenylarsensulfid wurden drei neue Bildungsweisen gefunden, von denen zwei als Darstellungsmethoden für die reine Substanz geeignet sind. Verschiedene Unstimmigkeiten in den Angaben der Literatur über Schmelzpunkt, Molekulargewicht und chemisches Verhalten dieser Verbindung wurden berichtigt. Die Oxydation des Phenylarsensulfids mit Hydroperoxyd lieferte Phenylarsonsäure, $C_6H_5.AsO(OH)_2$, und Schwefel.

10. Phenylarsin reagiert mit einem Mol Sulfurylchlorid unter Bildung von Arsenobenzol, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd, mit zwei Molen Sulfurylchlorid unter Bildung von Phenyldichlorarsin. Die Reaktion verläuft stufenweise.

Literaturverzeichnis

1. Thenard, C.r.d.l'Acad. des sciences 21, 144 (1845); 25, 892 (1847); Jahresber. 1846, 588; 1847/48, 645.
2. A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 430, 605 (1871).
3. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 6 (1874).
4. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 602 (1873).
5. Bunsen, Liebigs Ann. Chem. 24, 271 (1837); 31, 175 (1839); 37, 6, 35 (1841); 42, 15, 18, 26, 32 (1842) 46, 38 (1843).
6. Palmer, Ber. dtsch chem. Ges. 27, 1378 (1894).
7. Cahours u. A. W. Hofmann, C.r.d.l'Acad. des sciences 41, 834 (1855); Jahresber. 1855, 538.
8. Palmer u. Dehn, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3595, 3598 (1901).
   Dehn, Amer. chem. J. 33, 149 (1905).
   Palmer u. Adams, J. Amer. chem. Soc. 44, 1371, 1372 (1922).
9. G. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1440 (1883).
10. LaCoste u. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 201, 203 (1881).
11. Palmer u. Dehn, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3595, 3598 (1901).
12. Bart, Liebigs Ann. Chem. 429, 55 (1922).
13. Michaelis u. Ditter, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 338 (1879).
14. Michaelis u. Herz, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3481 (1890); 24, 746 (1891).
15. Köhler u. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1053 (1876).
16. N. V. Sidgwick, The Elektronic Theory of Valency. Oxford 1927. Seite 159.
17. F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 249, 313 (1942).
18. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 274, 180 (1893).
19. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 181, 323 (1876); Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1071 (1874).

20. La Coste u. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 201, 200 (1880).
21. Schulte, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1957 (1882).
22. Schulte, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1956 (1882).
23. Kretow u. Berlin, Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.: Chimitscheskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii) 1, (63), 411-18 (1931); Chem. Zentralbl. 1932, I, 3048.
24. Blicke u. Powers, J. Amer. chem. Soc. 55, 1161 (1933).
25. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 320, 302 (1902).
26. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 464 (1880).
27. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2181 (1926).
28. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 65 (1901).
29. Michaelis u. Rothe, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1748 (1892).
30. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 818 (1873); Liebigs Ann. Chem. 181, 301 (1876).
31. Johnson, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 302 (1932).
32. Blicke u. Smith, J. Amer. chem. Soc. 52, 2946 (1930).
33. Job u. Reich, C.r.d.l'Acad. des sciences 177, 56 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1359.

L e b e n s l a u f

Am 18. Dez. 1926 wurde ich als Sohn des Schneidermeisters Josef W i r t h und seiner Ehefrau Erna geb. S c h ö t t n e r in Hartmannsgrün bei Karlsbad geboren. Mein Vater starb im Mai 1928 an einer Blutvergiftung.

Nach der Volksschulzeit besuchte ich die Bürgerschule in Karlsbad (später Mittelschule genannt), wo ich die Mittlere Reife erwarb. Im Anschluss daran besuchte ich die deutsche Lehrerbildungsanstalt in Prag und legte dort am 15.6.1944 die Vorprüfung zur ersten Lehrerprüfung für das Lehramt an Volksschulen ab. Im Sommer 1944 wurde ich zur Wehrmacht einberufen.

Nach der Rückkehr aus russischer Gefangenschaft begann ich am 7.1.1946 mit dem Studium der Chemie an der Universität Wien. Während der ersten beiden Semester besuchte ich einen "Überbrückungskurs", durch dessen Abschlussprüfung ich am 25.6.1946 die Berechtigung zum Studium erwarb. Das Bayerische Staatsministerium für Unterricht und Kultus hat am 14.6.1951 diese Berechtigung als ausreichend für die Durchführung eines entsprechenden Studiums an einer bayerischen Hochschule anerkannt.

Seit dem Sommer-Semester 1947 bin ich an der Universität Würzburg eingeschrieben. Am 15.3.1949 legte ich die Diplom-Vorprüfung und am 25.9.1952 die Diplom-Hauptprüfung für Chemie ab.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG KOLOPPSTRASSE 5